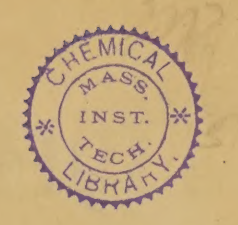


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII^{e}. — I^{re} PARTIE.

QUARANTE-TROISIÈME VOLUME DE LA COLLECTION.

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

43-44
1894

Imp. Gust. FISCHLIN, 8, Grand'Place, Saint-Quentin.

THE GETTY CENTER

MASS. INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SEP 18 1896
LIBRARY.

CHEMICAL MASS. INST. TECH. LIB.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARNAUDON (Turin).
ARTH (Nancy).
BACH (Paris).
BAYE [Ch.] (Paris).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAZENEUVE (Lyon).
COPPET [de] (Havre).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
GALL (Vilhers).
GERBER (Clermont-Ferrand)
GIRARD [Ch.] (Paris).
GRANDMOUGIN (Loerrach)
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
KIENLEN (Avignon).
KLOBB (Nancy).
MERLE [M.] (Le Havre).
MOLLINS [de] (Liège).
MULLER [P-Th.] (Nancy).
NAUDIN (Paris).
NŒLTING (Mulhouse).
PABST (Paris).
PETIT (Nancy).
PRUD'HOMME (Paris).
D^r QUINQUAUD (Paris).
RAULIN (Lyon).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
SIMON [L.] (Paris).
THABUIS (Paris).
TOURNAYRE (Dombasle)
TRAUTMANN (Mulhouse)
TRILLAT (Paris).
V. de VYVÈRE (Bruxelles)
VIGNON [Léo] (Lyon).
WILD (Mulhouse).

TOME QUARANTE-TROISIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1894

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII^e. — I^{re} PARTIE

PARIS
CHEZ M. LE D^r G. QUESNEVILLE
12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 625 **JANVIER** **Année 1894**

SUR LE PARFUM DE LA VIOLETTE

Par MM. Ferd. Tiemann et Paul Krüger

(Traduction du mémoire original revue et corrigée par M. F. Tiemann). (1)

Le parfum de la violette est très apprécié comme matière odorante. En dehors de la violette en fleur, la racine d'iris desséchée possède la même odeur caractéristique. Lorsqu'on répand des violettes dans du linge, celui-ci s'empare du parfum et le conserve pendant longtemps inaltéré. De même, la racine d'iris pulvérisée peut être exposée pendant des mois à l'action des agents atmosphériques sans que son odeur en soit sensiblement modifiée. Ceci rend *à priori* probable le fait que, dans l'un comme dans l'autre cas, l'odeur est due à un composé chimique unique et peu volatil.

Depuis longtemps, nous nous sommes attachés à isoler le parfum de la violette, à déterminer sa nature chimique, et à reconstituer la substance odorante en partant de corps, autant que possible, de composition simple.

Les expériences instituées dans ce but, il y a plusieurs années, au laboratoire de l'Université de Berlin, n'ont pas tardé à nous montrer que les moyens d'un laboratoire scientifique n'étaient pas suffisants pour mener à bien la tâche que nous nous sommes imposée. Les violettes et la racine d'iris ne contiennent que des quantités minimes de principe odorant. Pour cette raison, il faut opérer sur de grandes quantités de matières premières pour arriver à en retirer une quantité de principe odorant suffisante pour l'étude chimique. Dans ces conditions, nous nous sommes entendus avec MM. Haarmann et Reimer, à Holzmünden, et avec MM. de Laire et C[e], à Paris, qui se sont engagés à nous fournir tous les matériaux nécessaires pour nos recherches contre le droit d'utiliser industriellement les résultats de notre travail. Les brevets pris pour couvrir quelques-uns de ces résultats sont donc la propriété de ces deux fabriques.

Notre travail est terminé dans sa partie essentielle, et nous publions dans le présent Mémoire les recherches qui nous ont rapprochés du but que nous nous étions proposé.

Traitement de la racine d'iris

Le parfum de la racine d'iris ne se laisse pas isoler par distillation directe dans un courant de vapeur d'eau. L'amidon qui se trouve en grandes quantités dans la racine forme empois sous l'action de la vapeur, et empêche ou retarde la vaporisation des substances volatiles. Il faut donc extraire le principe odorant par un dissolvant qui n'attaque pas l'amidon. L'alcool, l'éther, l'acétone et la ligroïne sont les dissolvants qui se prêtent à cette opération. Des substances renfermées dans la racine, l'alcool extrait la glucose, le glucoside de l'iris (iridine) et ses produits de décomposition, l'irigénine, l'acide iridique, etc (2). L'acétone se comporte de la même manière. L'éther et la ligroïne n'épuisent pas le principe odorant aussi complètement que les deux autres dissolvants, mais ils dissolvent les autres substances de la racine en moindre quantité. L'éther et la ligroïne peuvent donc être employés avec avantage lorsque, sans tenir compte des petites pertes, on désire avoir des extraits aussi riches que possible en principe odorant.

(1) *Berichte der Deustch Chem. Ges.*, 27 Novembre 1893.
(2) *Moniteur Scientifique*, Décembre 1893, p. 909.

~~31507~~

Les données qu'on va lire se rapportent aux extraits éthérés. La distillation de ces extraits dans un courant de vapeur n'offre pas de difficultés. Le mélange de corps qu'ils tiennent en dissolution se partage ainsi en une portion volatile dans un courant de vapeur, et en une portion peu ou point volatile dans les mêmes conditions. La portion distillée et le résidu de la distillation sont épuisés par l'éther.

a) *Parties constitutives non volatiles ou peu volatiles de l'extrait éthéré.*

Cette portion forme une masse visqueuse qui cède à une solution étendue de potasse caustique (2 p. 100 environ) de l'acide myristique, de l'irigénine, de l'acide iridique, etc. Les acides minéraux produisent dans la solution alcaline un précipité dont la ligroïne extrait l'acide myristique.

En traitant par la ligroïne le résidu de l'épuisement de la masse par la solution étendue de potasse, on obtient des éthers neutres de l'acide myristique et de l'acide oléique. Par la distillation prolongée dans un courant de vapeur, l'éther méthylique de l'acide myristique passe le premier, suivi de près d'un éther de l'acide oléique. Les parties de l'extrait par la ligroïne qui restent dans la cornue donnent par la saponification de l'acide myristique et un alcool visqueux et d'aspect peu engageant, incristallisable, insoluble dans la ligroïne, non volatil dans un courant de vapeur. Cet alcool se solidifie ultérieurement en une résine dure. De sa solution dans l'alcool éthylique, il est précipité par l'alcool méthylique. Nous n'avons pas étudié de plus près cette substance. Selon toute probabilité, c'est la même substance qui constitue le résidu assez considérable que l'on obtient en traitant avec une solution étendue de potasse la portion peu ou point volatile de l'extrait éthéré de l'iris, et épuisant ensuite par la ligroïne.

b) *Parties constitutives volatiles de l'extrait éthéré.*

Cette portion de l'extrait renferme l'huile odorante de la racine d'iris et en outre, de grandes quantités d'acide myristique et de son éther méthylique. Viennent ensuite en quantités moins grandes l'acide oléique et un éther de cet acide, l'aldéhyde oléique, et quelques substances d'odeur fort désagréable et peut-être de nature alcoolique, que nous n'avons pas examinées. La solution éthérée de ce mélange est agitée avec une solution à 2 pour 100 de potasse caustique, pour éliminer les acides organiques libres qu'elle renferme. La solution alcaline est précipitée par un acide minéral, et le précipité obtenu, soumis à la distillation sous pression réduite ou recristallisé dans l'alcool chaud et un peu étendu, fournit de l'acide myristique. Dans le résidu de la distillation ou dans la liqueur-mère, il est facile de démontrer la présence de l'acide oléique en préparant le sel plombique soluble dans l'éther chaud.

Si l'on soumet à la distillation fractionnée dans un courant de vapeur les parties constitutives neutres de la portion volatile de l'extrait éthéré de l'iris, les éthers des acides myristique et oléique s'accumulent de plus en plus dans les résidus. On épuise ceux-ci par l'éther, on agite avec une solution étendue de potasse caustique pour éliminer les acides organiques libres formés sous l'action saponifiante de la vapeur d'eau, on chasse l'éther par distillation, et on fait dissoudre l'huile obtenue dans son volume d'alcool méthylique. En plaçant la solution méthylique dans un mélange réfrigérant, on obtient l'*éther méthylique de l'acide myristique*, $C^{13}H^{27}CO^{2}CH^{3}$, en cristaux volumineux que l'on recueille sur un entonnoir entouré de glace, et que l'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique. Les cristaux blancs fondent au-dessous de 10° en formant une huile qui possède une faible odeur et distille à 295° à la pression de 751 millimètres. Par l'échauffement avec une lessive de soude ou de potasse, cette huile se dédouble très facilement en alcool méthylique et acide myristique très pur, fusible à 54°.

Analyse :	C..... 74.78	pour 100 ;	H..... 12.73	pour 100.
Théorie : $C^{15}H^{30}O^{2}$:	C..... 74.38	—	H..... 12.39	—

A titre de comparaison, nous avons préparé synthétiquement l'éther méthylique de l'acide myristique, et nous avons constaté qu'il possédait exactement les mêmes propriétés.

A côté de cette substance qui forme la partie principale de la portion volatile de l'extrait éthéré de l'iris, se trouve un éther de l'acide oléique qui distille en dernier lieu dans un courant de vapeur. Il se décompose lorsqu'on cherche à le redistiller seul, et il est impossible de l'obtenir à l'état propre dans le cours de l'analyse. En saponifiant par une lessive de potasse, il est facile d'en retirer de l'acide oléique que l'on transforme en son sel plombique soluble dans l'éther à chaud.

C'est à cet éther de l'acide oléique, à l'aldéhyde oléique, et à la substance de nature alcoolique mentionnée plus haut, qu'est due l'odeur piquante et désagréable inhérente aux préparations d'iris qui se trouvent actuellement dans le commerce.

Obtention a l'état pur du parfum de l'iris

Quand il s'agit d'obtenir le parfum de l'iris, on n'a pas besoin d'isoler les éthers dont nous venons de parler. Il faut opérer comme il suit :

Les huiles neutres retirées de la portion volatile de l'extrait éthéré sont dissoutes dans l'alcool, et traitées à la température ordinaire par de la potasse alcoolique en léger excès. Dans ces conditions, la saponification des éthers organiques en présence s'effectue dans l'espace de quelques minutes. Si, la saponification terminée, on verse immédiatement la solution alcoolique dans l'eau, le parfum de l'iris ne subit aucune décomposition. La solution est alors épuisée par l'éther, l'éther est chassé, et le résidu est soumis à la distillation dans un courant de vapeur.

Le parfum de l'iris se trouve parmi les produits qui passent les premiers. On redistille à plusieurs reprises, en rejetant les portions moins volatiles, et on obtient ainsi une huile formée en majeure partie par une cétone, et montrant les réactions caractéristiques des cétones, mais renfermant encore de petites quantités de corps étrangers qui nuisent à son arome.

En faisant bouillir avec de l'eau et de l'oxyde d'argent l'huile débarrassée avec soin des acides organiques et de leurs éthers, il se forme de l'acide oléique et probablement encore d'autres acides aliphatiques en petite quantité. Il n'y a que les aldéhydes qui, dans les conditions que nous venons d'indiquer, puissent se transformer en acides. Il faut en tirer la conclusion que des traces d'aldéhyde oléique et peut-être encore d'autres aldéhydes des séries aliphatiques supérieures, accompagnent l'huile indifférente. Comme ces corps rendent difficile la purification du parfum de l'iris, il faut les transformer en acides au moyen d'agents oxydants faibles, et éliminer ces acides avant de soumettre à un traitement ultérieur l'huile neutre. La connaissance de la nature cétonique du parfum de l'iris nous a indiqué la voie à suivre dans la purification de cette substance.

Comme les autres cétones à poids moléculaire élevé, la cétone de l'iris ne fournit pas de combinaison double avec le bisulfite de soude. Mais la cétone de l'iris forme avec une série d'ammoniaques substituées, en éliminant les éléments de l'eau, des produits de condensation dont un grand nombre se décomposent en leurs composants sous l'action hydratante des acides étendus. Ces composés sont moins volatils que les corps qui ont servi de point de départ ; quelques-uns parmi eux sont cristallisables ; d'autres, comme par exemple les produits de condensation de la cétone de l'iris avec les acides hydrazinebenzoïques, sont solubles dans les alcalis, etc. A la faveur de ces propriétés, ils peuvent être débarrassés des impuretés qu'ils renferment.

Parmi les ammoniaques substituées qui peuvent servir à l'épuration des cétones, l'hydroxylamine et la phénylhydrazine tiennent la première place. Par l'action des acides minéraux sur les oximes des cétones, une partie de celles-ci subit une décomposition dans le sens de la réaction de Beckmann, avec formation de bases organiques. Si l'on emploie les phénylhydrazones, il ne se produit pas de perte analogue.

Lorsqu'on veut se servir de la phénylhydrazine pour purifier la cétone de l'iris, on procède comme il suit :

Un mélange de quantités moléculaires de la cétone de l'iris brute et de phénylhydrazine est abandonné à lui-même à la température ordinaire pendant plusieurs jours, et soumis ensuite à la distillation dans un courant de vapeur. La phénylhydrazine et les impuretés passent dans le récipient, tandis que la phénylhydrazone de la cétone de l'iris reste dans le ballon. Celle-ci forme une huile brune qui, par la distillation avec de l'acide sulfurique étendu (qu'il faut ajouter par petites portions), se décompose en phénylhydrazine et en la cétone de l'iris, qui a reçu le nom d'*irone*. Si l'on omet de traiter préalablement la cétone brute par des agents oxydants, on obtient une irone qui, par l'ébullition avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, fournit encore des traces d'acide oléique, et renferme probablement de l'aldéhyde oléique. La présence de celui-ci s'explique par le fait que les aldéhydes et les cétones subissent les mêmes transformations par le traitement que nous venons d'indiquer.

Irone, $C^{13}H^{20}O$

L'huile obtenue en épuisant par l'éther la portion distillée aqueuse, et rectifiée s'il y a lieu, par distillation dans un courant de vapeur, puis redistillée dans le vide. L'irone pure passe à 144° à la pression de 16 millimètres. A 20°, elle a une densité de 0.939 et un indice de réfraction $[n_D] = 1.50113$. Elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle est aisément soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne. Sa composition répond à la formule ci-dessus.

Analyse :	C..... 81.14, 81.02, 80.98 pour 100 ;	H.. .. 10.93, 10.66, 10.72 pour 100.
Théorie : $C^{13}H^{20}O$:	C . .. 81.25 ;	H... . 10.42.

Détermination de la densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, par la méthode de A. W. Hofmann :

Trouvé : 99 et 98.5 ; Théorie : 96.

Détermination du poids moléculaire en solution acétique par la méthode de Raoult :

Trouvé : 226 ; Théorie : 192.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après la réfraction des atomes en admettant deux liaisons éthyléniques :	Calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{p}{d}$
59.54	60.24

L'irone dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Dans un tube de 1 décimètre de longueur, la déviation observée est d'environ 40°.

L'ironoxime $C^{13}H^{20}$ Az OH, préparée comme à l'ordinaire, présente l'aspect d'une huile soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et la ligroïne. Par un fort refroidissement qui a duré des semaines, elle a laissé déposer quelques cristaux. Nous avons utilisé ceux-ci pour obtenir à l'état cristallin de plus grandes quantités de l'ironoxime huileuse. On procède comme il suit :

L'oxime huileuse est dissoute dans une petite quantité de ligroïne à point d'ébullition peu élevé, la solution est soumise à un fort refroidissement, et traitée par quelques cristaux d'ironoxime. La cristallisation est toujours peu abondante et s'effectue très lentement. L'oxime cristalline qui se forme au bout d'un temps plus ou moins long, est recueillie sur un entonnoir refroidi, lavée avec une petite quantité de ligroïne bien refroidie, et recristallisée à plusieurs reprises comme il a été décrit plus haut. On l'obtient de cette façon en tablettes blanches et brillantes fusibles à 121°5. Cependant, la transformation n'est jamais complète. L'oxime huileuse est donc formée par un mélange de plusieurs oximes stéréo-isomères.

Analyse de l'ironoxime cristallisée :

C..... 75.03, 75.02 p. 100 ; H..... 10.63, 10.32 p. 100.
Théorie, $C^{13}H^{21}AzO$: C..... 75.36 p. 100 ; H..... 10.15 p. 100.

La teneur en azote correspondait aussi à la théorie à quelques dixièmes p. 100 près (1).

Détermination du poids moléculaire en solution acétique d'après Raoult :

Trouvé : 239 ; théorie : 207.

L'ironoxime solide qui vient d'être décrite est le premier dérivé de l'irone que nous ayons obtenu à l'état cristallin. A l'époque de ces expériences, cette ironoxime solide avait pour nous une très grande importance au point de vue de la détermination de la constitution de l'irone. Cette substance est extrêmement difficile à préparer. Finalement, nous avons réussi à en accumuler suffisamment pour pouvoir régénérer des quantités appréciables d'irone. L'irone ainsi obtenue a montré les mêmes propriétés que celle préparée à l'état très pur par le procédé ordinaire, et a donné à l'analyse les nombres suivants :

C.... 80.95, 81.20 p. 100 ; H.... 10.60, 10.62 p. 100.
Théorie, $C^{13}H^{20}O$: C.... 81.25, — ; H.... 10,42 —

L'ironoxime ne peut pas être transformée en un nitrile par l'échauffement avec l'anhydride acétique, et, comme il a été mentionné plus haut, les acides minéraux la décomposent dans le sens de la réaction de Beckmann avec formation d'une base. Ces propriétés montrent que la substance est l'oxime d'une cétone.

L'irone est une cétone méthylée. Sa formule peut donc être développée en $C^{11}H^{17}.CO.CH^3$. En agitant l'irone avec une solution chaude d'hypochlorite de soude, le méthyle du groupe $CO.CH^3$ se sépare à l'état de chloroforme. L'acide de la formule $C^{11}H^{17}CO^2H$, qui se forme en même temps, est toujours souillé par un acide chloré et forme un sirop épais. Le dosage du calcium dans son sel calcique n'a donné qu'une valeur approximative. L'épuration de l'acide offre de si grandes difficultés, que nous avons dû renoncer à l'étudier d'une façon plus approfondie.

La *phénylhydrazone* de l'irone n'a été obtenue jusqu'ici qu'à l'état d'une huile brun-jaunâtre. Par contre, quelques dérivés de la phénylhydrazine, comme par exemple, l'acide para-hydrazinebenzoïque, donnent avec l'irone des produits de condensation solides et très stables.

Les expériences entreprises dans le but d'élaborer une méthode pour le dosage quantitatif de l'irone, ne sont pas encore terminées, et nous comptons y revenir plus tard. Cependant les

(1) J'ai égaré les notes qui se rapportent aux dosages d'azote effectués il y a cinq ans, et pour cette raison, je ne puis donner les nombres correspondants.

Ferd. Tiemann.

observations déjà faites dans cette voie permettent une estimation approximative de la teneur en parfum de la racine d'iris. Au cours de nos recherches, nous avons traité des racines d'iris qui ne contenaient pas plus de 8 à 9 grammes d'irone pour 100 kilogrammes de substance, tandis que d'autres en contenaient environ 30 grammes pour 100 kilogrammes.

L'odeur de l'irone pure est intense, et, à l'état concentré, semble entièrement différente de celle de la violette. Mais l'arome de la violette apparaît de la façon la plus marquée, lorsqu'on fait dissoudre de l'irone dans une grande quantité d'alcool, et qu'on laisse évaporer à l'air le dissolvant. Dans ces conditions, le sens de l'odorat découvre des impuretés de l'irone qui ne peuvent être décélées chimiquement.

Malheureusement, ce sens s'émousse très rapidement, de telle sorte que, dans le cours d'une journée, une seule et même personne ne peut faire qu'un nombre très limité d'essais.

Les difficultés inhérentes à l'industrie des parfums, résident surtout dans ce que l'épuration des produits doit être poussée bien au-delà de ce qu'on appelle la pureté chimique, pour obtenir des résultats qui satisfassent pleinement le sens olfactif.

Irène, $C^{13}H^{18}$.

Chauffée à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 10 à 12 heures avec de l'acide iodhydrique, et une petite quantité de phosphore amorphe, l'irone perd une molécule d'eau et se transforme en un hydrocarbure, l'irène.

Pour 30 parties d'irone, on emploie 100 parties d'acide iodhydrique de 1.7 de densité, 75 parties d'eau, et 2 parties 3 de phosphore amorphe.

Le produit de la réaction est entraîné par un courant de vapeur d'eau, et retiré de la portion distillée au moyen de l'éther. La solution éthérée est lavée avec une solution de potasse et rectifiée, l'éther est chassé, et le résidu est rectifié dans le vide sur du sodium métallique.

L'irène formé passe à 113-115° à la pression de 9 millimètres. Il présente une huile incolore soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, et ayant une densité de 0.9402 à 20°. L'indice de réfraction $[n_D]$ de l'irène est de 1.5274. Abandonné à l'air, l'hydrocarbure se résinifie peu à peu, il brûle avec une flamme fuligineuse, décolore immédiatement en solution acétique le brome, est absorbé déjà à la température ordinaire par l'acide sulfurique. mais ne se combine pas avec l'acide picrique. Par l'action de l'acide azotique fumant, il donne naissance à des produits nitrés doués de l'odeur musquée particulière qui caractérise les cymols monoalcoylés et plusieurs fois nitrés.

Analyse :	C.... 88.61, 88.58, 88.94 p. 100 ;	H.... 10.68. 10.67, 10.64 p. 100
Théorie, $C^{13}H^{18}$:	C.... 89.65, —	H.... 10.35, —

Réfraction moléculaire :

Calculée en admettant deux liaisons éthyléniques d'après la réfraction des atomes.	Calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{p}{d}$
56.52	56.9

Produits d'oxydation de l'Irène.

Lorsqu'on traite l'irone par les oxydants tels que le permanganate de potasse, l'acide chromique etc., la molécule de cette cétone subit une profonde désagrégation, en formant des acides aliphatiques saturés, qui dérivent des séries inférieures d'hydrocarbures, et parmi lesquels, suivant les conditions de l'oxydation, se trouvent des proportions variables d'acide formique, d'acide acétique, d'acide pyroracémique, d'acide isobutyrique. et probablement aussi d'acide isovalérianique.

La production de ce mélange d'acides ne donne aucune indication utile pour juger de la constitution de l'irone.

Par contre, si l'on oxyde l'irène, dans des conditions bien déterminées, par une solution de permanganate de potasse ou d'acide chromique, on obtient des produits qui se trouvent encore dans des rapports simples avec cet hydrocarbure.

Trioxydéhydroirène, $C^{13}H^{16}O^3$. — Pour transformer l'irène dans ce composé, on procède comme il suit :

On fait dissoudre de l'acide chromique dans une petite quantité d'eau, on traite la dissolution par de l'acide acétique glacial, et l'on ajoute graduellement et par petites portions une dissolution acétique d'irène. On abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs heures, et on complète l'oxydation en chauffant le liquide de 50° à 60° pendant 5 à 10 minutes. Après refroidissement, on jette la solution verte dans de l'eau, et l'on épuise par l'éther. La

solution éthérée est agitée avec une solution de bicarbonate de soude, pour éliminer l'acide acétique dissous par l'éther et les petites quantités d'acides organiques formés par l'oxydation. La solution éthérée ainsi purifiée, étant agitée avec une lessive de potasse caustique, cède à la liqueur alcaline presque exclusivement du trioxydéhydroirène, qui constitue le premier produit d'oxydation de l'irène, tandis que l'éther retient une huile neutre formée par l'irène, et peut-être aussi par le déhydroirène $C^{13}H^{16}$. Cette huile est soumise à plusieurs reprises à l'oxydation et au traitement qui vient d'être indiqué et fournit toujours de nouvelles quantités de trioxydéhydroirène. En partant de 4 grammes d'irène, la septième oxydation donne encore des proportions non négligeables de cette substance.

Le trioxydéhydroirène possède, comme on voit, des propriétés faiblement acides. Pour purifier la substance isolée, en acidulant la solution alcaline et épuisant par l'éther, on la fait dissoudre dans du carbonate de soude en excès, et on agite à plusieurs reprises avec l'éther. On chasse par la chaleur l'éther dissous par la solution de carbonate de soude, et on sursature celle-ci par l'acide carbonique, qui met en liberté le trioxydéhydroirène.

La substance extraite par l'éther, et recristallisée dans la benzine, forme des rhomboèdres très réfringants, fusibles à 154-155°. Elle n'est pas volatilisée par un courant de vapeur, est peu soluble dans l'eau chaude, aisément soluble dans la benzine bouillante, dans l'alcool, l'ether, le chloroforme, et insoluble dans la ligroïne à froid. En évaporant sa dissolution dans de la soude caustique en excès, on obtient un sel cristallisé.

Analyse : C.... 70.81, 70.61, 70.60 p. 100 ; H.... 7.31, 7.29 p. 100.
Théorie, $C^{13}H^{16}O^{3}$: C.... 70.90, — H.... 7.27, —

Acide irégénonedicarboxylique, $C^{13}H^{14}O^{5}$. — On obtient cet acide en faisant dissoudre du trioxydéhydroirène dans une solution chaude de soude caustique, laissant refroidir le liquide à la température ordinaire, et traitant par une solution étendue de permanganate de potasse, en quantité telle, que pour 1 molécule de trioxydéhydroirène, on ait 3 atomes d'oxygène disponible. On abandonne le mélange à lui-même pendant 48 heures, en ajoutant de temps à autre une petite quantité d'acide acétique, on détruit la dernière trace de permanganate en excès par une goutte de bisulfite de soude, on filtre pour séparer l'hydrate de peroxyde de manganèse formé, on acidule et on épuise par l'éther. L'éther chassé, on fait bouillir le résidu pour éliminer la petite quantité de trioxydéhydroirène inaltéré avec la benzine, et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. L'acide fort ainsi obtenu forme de courtes aiguilles, ou des prismes inclinés, suivant qu'il cristallise rapidement ou lentement. Les cristaux sont fusibles à 227° et se dissolvent aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Analyse : C.... 62.32, 62.29 p. 100 ; H.... 5.72, 5.74 p. 100.
Théorie, $C^{13}H^{14}O^{5}$: C.... 62.40, — H.... 5.60, —

La constitution, établie plus tard, de cet acide cétonedicarboxylique, ressort clairement de sa transformation dans le produit d'oxydation de l'irène qui va être décrit plus loin.

Acide irégénonetricarboxylique, $C^{13}H^{12}O^{7}$. — En oxydant par le permanganate de potasse l'acide irégénonedicarboxylique ou le trioxydéhydroirène, on obtient des rendements presque quantitatifs en acide irégénonetricarboxylique. La dissolution de trioxydéhydroirène dans une lessive de soude caustique, décolore rapidement une solution de permanganate de potasse, jusqu'à ce que celle-ci ait fourni 6 atomes d'oxygène pour 1 molécule de trioxydéhydroirène. Le composé isolé en filtrant, acidulant et épuisant par l'éther, forme avec le bisulfite de soude une double combinaison stable en solution aqueuse. En agitant avec l'éther la solution de cette double combinaison, il est facile d'éliminer les dernières traces des impuretés qui souillent ce produit. Ces propriétés dénotent la nature cétonique du nouvel acide. On isole celui-ci, en traitant par l'acide sulfurique en excès sa double combinaison, avec le bisulfite, et épuisant par l'éther. Abandonné à lui-même pendant un temps plus ou moins long en solution aqueuse concentrée et refroidie au moins à 5°, il cristallise en prismes granuleux contenant de l'eau de cristallisation. Les cristaux perdent leur eau de cristallisation à 110°, et fondent à 227° en se boursouflant et en se décomposant.

L'acide irégénonetricarboxylique se dissout aisément à la température ordinaire dans l'eau, l'alcool, l'éther, et est insoluble dans la benzine et la ligroïne. Avec la phénylhydrazine, elle forme un produit de condensation insoluble dans l'eau.

Analyse de la substance desséchée à 110° : C.. 55.21 p. 100 ; H.... 4.43 p. 100.
Théorie, $C^{13}H^{12}O^{7}$: C.. 55.72 — H.. 4.28 —

Le sel barytique bibasique $BaC^{13}H^{10}O^{7}$ de l'acide irégénonetricarboxylique, s'obtient facilement à l'état cristallin.

Analyse : Ba..... 33.01 p. 100.
Théorie : Ba..... 33.62 —

Pour déterminer le nombre des carboxyles contenus dans la molécule de l'acide, nous avons préparé l'éther triméthylique, $C^{10}H^{9}O\,(CO^{2}CH^{3})^{3}$, en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans la dissolution d'acide irégénonetricarboxylique dans l'alcool méthylique. De sa dissolution dans la benzine, cet éther est précipité par la ligroïne en cristaux durs, fusibles à 127-128°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Analyse :	C.... 59.51 p. 100 ;	H.... 5.70 p. 100.
Théorie, $C^{16}H^{18}O^{7}$:	C.... 59.62 —	H.... 5.59 —

Acide ionirégènetricarboxylique, $C^{12}H^{12}O^{6}$ (1). — Cet acide s'obtient toujours comme produit ultime, lorsqu'on traite l'irène d'abord par les agents oxydants faibles, ensuite par les oxydants forts, ou qu'on oxyde énergiquement le trioxydéhydroirène, l'acide irégénonedicarboxylique, ou l'acide irégénonetricarboxylique. Ce dernier, chauffé à une température supérieure à son point de fusion, se transforme, en éliminant de l'oxyde de carbone et de l'eau, en l'anhydride de l'acide ionirégènetricarboxylique qui, dissous dans une lessive de potasse caustique, et précipité par un acide minéral, fournit l'acide ionirégènetricarboxylique lui-même.

Cet acide, préparé par une méthode ou par l'autre, cristallise en aiguilles blanches, est, peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau chaude, l'éther et l'alcool, insoluble dans la benzine et la ligroïne. Vers 150°, il perd une molécule d'eau, et se convertit en son anhydride. Les sels de l'acide ionirégènetricarboxylique cristallisent bien. Soumis à la distillation sèche, son sel argentique tribasique fournit selon toute vraisemblance, de l'isopropylbenzine. L'acide ionirégènetricarboxylique est un composé extrêmement stable. On peut le chauffer pendant longtemps avec des oxydants forts, sans qu'il subisse une décomposition ou une transformation. De sa dissolution chaude dans l'acide sulfurique concentré, il se sépare inaltéré par addition d'eau, et son anhydride distille sans décomposition à une température élevée.

Analyse de l'acide libre :	C.... 56.91, 57.38 p. 100 ;	H.... 4.91, 4.84 p. 100.
Théorie, $C^{12}H^{12}O^{6}$:	C.... 57.14 —	H.... 4.76 —

L'éther triméthylique de l'acide ionirégènetricarboxylique, $C^{9}H^{9}\,(CO^{2}CH^{3})^{3}$, préparé par le procédé connu, cristallise de sa dissolution dans la ligroïne chaude, en aiguilles incolores fusibles à 93°.

Analyse :	C.... 61.33 p. 100 ;	H.... 6.29 p. 100.
Théorie, $C^{15}H^{18}O^{6}$:	C.... 61.23 —	H.... 6.12 —

L'anhydride de l'acide ionirégènetricarboxylique, $C^{12}H^{10}O^{5} = C^{9}H^{9}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \\ CO^{2}H \end{matrix}\right.$ (les deux CO réunis par O), se forme facilement lorsqu'on fait fondre l'acide. En reprenant par la benzine bouillante qui ne dissout pas l'acide inaltéré, on obtient l'anhydride en tablettes blanches fusibles à 214°. L'anhydride renferme encore un groupe carboxyle libre, et se dissout en conséquence dans une lessive froide de soude avec effervescence.

Analyse :	C.... 61.54 p. 100 ;	H.... 4.44 p. 100.
Théorie, $C^{12}H^{10}O^{5}$:	C.... 61.54 —	H.... 4.27 —

PRÉPARATION D'UN ACIDE IMIDÉ AVEC L'ACIDE IONIRÉGÈNETRICARBOXYLIQUE

$$C^{12}H^{11}AzO^{4} = C^{9}H^{9}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \\ COH \end{matrix}\right. \quad (CO, CO > AzH)$$

Le sel ammoniacal de l'acide ionirégènetricarboxylique s'obtient sous forme d'une masse cristalline blanche, lorsqu'on évapore au bain-marie la dissolution de cet acide dans de l'ammoniaque en excès.

En soumettant le sel ammoniacal à la distillation sèche dans un courant d'acide carbo-

(1) Nous avons choisi ce nom pour indiquer que cet acide est un produit d'oxydation aussi bien de l'irène que de l'ionène qui sera décrit plus loin.

nique, il se transforme en l'acide imidé correspondant. Le sublimé composé d'aiguilles blanches, est dissous dans l'ammoniaque étendue, et, après décoloration de la solution par le charbon animal, il est précipité par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide imidé ainsi obtenu à l'état pur, présente une poudre blanche et cristalline, insoluble dans les dissolvants usuels ; il fond au-dessus de 300°, et entre en ébullition lorsqu'on élève de quelques degrés la température.

Analyse :	C.... 61.72 p. 100 ;	H.... 4.78 p. 100 ;	Az.... 6.18 p. 100.
Théorie, $C^{12}H^{11}AzO^{4}$:	C.... 61.80 —	H.... 4.72 —	Az.... 6.01 —

Sel argentique de l'acide imidé : $C^{9}H^{9} \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} > AzH$, $CO^{2}Ag$.

On prépare ce sel en faisant dissoudre l'acide imidé dans l'ammoniaque étendue, neutralisant exactement la dissolution par l'acide azotique, et précipitant par l'azotate d'argent. Il forme une poudre blanche qui ne prend à la lumière qu'une faible teinte rose.

Analyse :	Ag.... 31.66 p. 100.
Théorie, $C^{12}H^{10}Ag\ AzO^{4}$:	Ag.... 31.76 —

Imide de l'acide diméthylhomophtalique : $C^{6}H^{4} \begin{cases} C\,(CH^{3})^{2}\ CO \\ CO \end{cases} > AzH$

Soumis à la distillation sèche dans un courant d'acide carbonique, le sel argentique qui vient d'être décrit fournit, en dégageant de l'acide carbonique, l'imide de l'acide diméthylhomophtalique, préparée pour la première fois par S. Gabriel (1). Pour cette opération, il faut employer un produit bien desséché, et chauffer rapidement à une température élevée ; dans le cas contraire, une grande partie de l'acide imidé passe inaltérée. On fait dissoudre la portion sublimée dans l'éther, on chasse le dissolvant, on reprend le résidu par une lessive de soude, et on précipite la solution alcaline par le chlorhydrate d'ammoniaque. Le produit de la réaction, extrait par l'éther, est recristallisé dans de la ligroïne bouillante à 60-80° (2), et s'obtient ainsi en aiguilles blanches, fusibles à 118°, insolubles dans l'eau, aisément solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique glacial et l'éther acétique. M. S. Gabriel, qui attribue à ce composé un point de fusion situé un peu plus haut (119 à 120°), a eu l'obligeance de mettre à notre disposition un échantillon de sa préparation. En comparant les deux diméthylhomophtalimides de différentes provenances, nous avons trouvé qu'elles étaient parfaitement identiques.

Analyse :	C.... 69.93 p. 100 ;	H.... 5.83 p. 100 ;	Az.... 7.65 p. 100.
Théorie, $C^{11}H^{11}AzO^{2}$:	C.... 69.84 —	H.... 5.82 —	Az.... 7.41 —

CONSTITUTION DES PRODUITS D'OXYDATION DE L'IRÈNE.

L'expérience qui vient d'être relatée montre nettement que les produits d'oxydation de l'irène sont des dérivés de la benzine. Il ressort de leur composition qu'ils dérivent tous d'un hydrocarbure hypothétique $C^{13}H^{16}$, une hydronaphtaline méthylée dans son noyau benzénique, et deux fois méthylée dans son noyau alicyclique non saturé, les deux derniers groupes méthyle étant fixés sur un seul et même atome de carbone. Abstraction faite de la position du groupe méthyle dans le noyau benzénique, la composition de cet hydrocarbure doit être représentée par l'une des deux formules suivantes, les données acquises jusqu'ici ne donnant aucun point d'appui pour juger de la position de la liaison éthylénique dans le noyau alicylique non saturé.

Déhydroirène (hypothétique) :

$$H^{3}C.C^{6}H^{3} \begin{cases} C(CH^{3})^{2} - CH \\ \qquad\qquad\ \ \| \\ CH^{2}\ .\ CH \end{cases} \quad \text{ou} \quad H^{3}C.C^{6}H^{3} \begin{cases} C(CH^{3})^{2} - CH^{2} \\ \qquad\qquad\ \ | \\ CH{=}CH \end{cases}$$

En conséquence, les trois produits d'oxydation intermédiaires de cet hydrocarbure, le

(1) *Berichte*, t. 20, p. 1198.

(2) Le produit est insoluble dans la ligroïne bouillante à une température plus basse.

trioxydéhydroirène, l'acide irégènonedicarboxylique, et l'acide irégènonetricarboxylique, doivent répondre chacun à l'une des deux formules respectives suivantes :

I. Trioxydéhydroirène : $H^3C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2 - CH.OH \\ | \qquad\quad | \\ CO.CH.OH \end{array} \right.$ ou $H^3C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2 - CO \\ \qquad\qquad | \\ CH(OH).CH.OH \end{array} \right.$

II. Acide irégènonedicarboxylique : $H^3C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2.CO^2H \\ CO.CO^2H \end{array} \right.$ ou $H^3C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2.CO.CO^2H \\ CO^2H \end{array} \right.$

III. Acide irégènonetricarboxylique : $HO^2C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2.CO^2H \\ CO.CO^2H \end{array} \right.$ ou $HO^2C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2.CO.CO^2H \\ CO^2H \end{array} \right.$

En ce qui concerne le trioxydéhydroirène, nous ferons remarquer ce qui suit :

Le mode de formation et les propriétés de ce corps, admettent comme la plus simple et la plus probable, la supposition que le composé en question se forme par fixation de deux oxhydryle sur les deux atomes de carbone à double liaison du noyau alicyclique non saturé, et par oxydation en carboxyle du groupe méthylène contenu dans le déhydroirène. Au début, nous avons cru avoir affaire à une oxy-δ-lactone constituée dans le sens de la formule : $H^3C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C.\ CO \\ \quad\ \ O \\ CH.CH^2OH \end{array} \right.$

Mais nous avons abandonné cette manière de voir, attendu que la formation du trioxydéhydroirène sous l'action des oxydants, s'accorde difficilement avec une semblable scission du noyau alicyclique du déhydroirène.

Les formules des autres combinaisons n'ont pas besoin d'être expliquées.

IV. Acide ionirégènetricarboxylique : $HO^2C.C^6H^3 \left< \begin{array}{l} C(CH^3)^2.CO^2H\ (1) \\ CO^2H\ (2) \end{array} \right.$

C'est la seule formule qui convient à cet acide, vu que, par la voie indirecte indiquée plus haut, il peut être transformé en acide diméthylhomophtalique, avec élimination d'acide carbonique.

CONCLUSIONS SUR LA NATURE CHIMIQUE DE L'IRÈNE ET DE L'IRONE.

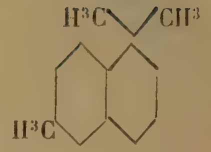
a) *Irène.*

Le déhydroirène dérive d'une naphtaline dihydrée, et l'irène d'une naphtaline tétrahydrée, dont chacune renferme deux noyaux liés l'un à l'autre. Le mode de désagrégation de la molécule d'irène, montre que des trois groupes méthyle contenus dans cet hydrocarbure, les deux fixés sur un seul et même atome de carbone, appartiennent à l'un des noyaux, tan dis que le troisième groupe méthyle appartient à l'autre.

L'irène se comporte comme un terpène, et non comme une naphtaline tétrahydrée dans un de ses noyaux, et contenant un noyau benzénique tout formé. Il se résinifie peu à peu à l'air, fixe du brome avec avidité, et ne perd pas nettement les chaînes latérales par oxydation, comme les benzines alcoylées, mais se transforme, dans des conditions déterminées, en dérivés benzéniques.

D'après ces propriétés, on peut se représenter l'irène comme un déhydroirène dans lequel une des trois doubles liaisons de son noyau benzénique s'est résolue en une liaison simple par fixation de deux atomes d'hydrogène.

Les expériences expliquées jusqu'à présent ne permettent pas de décider sur quels atomes de carbone du noyau benzénique dihydré et contenant un seul groupe méthyle, se trouvent fixés les deux atomes d'hydrogène.



La position de ce groupe méthyle dans le noyau n'est pas non plus bien établie.

La formation de produits nitrés aromatiques, qui possèdent les propriétés des cymols monoalcoylés nitrés, par l'action de l'acide azotique sur l'irène, peut laisser supposer que le groupe méthyle isolé, comme le montre le schéma :

se trouve dans la position *para* par rapport au groupe $C\langle{CH^3 \atop CH^3}$.

Avec cette manière de voir s'accordent aussi le peu de solubilité et le peu de fusibilité de l'acide imidé préparé avec l'acide ionirégènetricarboxylique. Mais des points d'appui de cette nature ne permettent de formuler autre chose que de simples suppositions. Ce problème pourrait être résolu par la transformation de l'acide irégénonedicarboxylique $C^{13}H^{14}O^5$ (voir sa formule de constitution) en propylméthylbenzine. Malheureusement, nous n'avons pas encore une quantité suffisante de cet acide pour effectuer cette transformation.

b) *Irone.*

L'irène contient deux noyaux liés l'un à l'autre. L'un de ces noyaux ne se forme que lors de la transformation de l'irone en irène. Le groupe $CO.CH^3$ prend part à la formation du deuxième noyau de l'irène. C'est de ce groupe que provient le méthyle isolé qui caractérise le noyau benzénique dihydré de l'irène. Le noyau primitif de l'irone ne peut par conséquent être que celui qui, dans l'irène, se caractérise par deux groupes méthyle liés à un seul et même atome de carbone. Les deux formules par lesquelles peut être représenté le déhydroirène, montrent la façon dont peut être constitué ce noyau. Si l'hypothèse relative à la position du groupe méthyle isolé par rapport au groupe $C\langle{CH^3 \atop CH^3}$ dans la molécule d'irène est exacte, on a surtout à considérer, dans l'étude de la constitution de l'irone, le squelette suivant :

$H^3C\diagdown\diagup CH^3$ (cycle) $.C.C.CO.CH^3$; $.CH^3$

Encore avant que nous ne soyons arrivés à ce point dans nos recherches, nous nous sommes efforcés d'obtenir par la voie synthétique quelques éclaircissements sur la nature de l'irone et de ses dérivés. Les expériences instituées en partant du citral nous ont donné des résultats, qui jettent quelque lumière sur la question qui nous occupe.

EXPÉRIENCES SYNTHÉTIQUES.

Le citral, $C^{10}H^{16}O$, découvert dans l'huile de citron par la fabrique d'huiles essentielles Schimmel et C^e^, à Leipzig, et obtenu pour la première fois par F.-W Semmler, par l'oxydation du géraniol, est un aldéhyde qui se rencontre souvent dans les plantes odorantes. F.-W. Semmler a démontré, que sous l'action de l'hydrosulfate de potasse, le citral se transforme en cymol, en éliminant de l'eau. En se basant sur cette transformation, ainsi que sur les propriétés optiques de l'alcool correspondant, il attribue au citral la formule de constitution suivante :

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\underset{CH^3}{|}}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\underset{\underset{CH^3}{|}}{\overset{6}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{COH}$$

Au laboratoire scientifique de MM. Haarmann et Reimer, des recherches ont été instituées depuis longtemps, dans le but de vérifier par la synthèse cette manière de voir. Cette synthèse offre des difficultés particulières, étant donné qu'un diméthyl. 2.6. octodiène. 4 6. al. 8 — tel est le nom qui revient d'après la nouvelle nomenclature à un aldéhyde constitué comme cidessus — peut donner plusieurs configurations (maléinoïdes et fumaroïdes), en raison de la présence dans sa molécule de deux liaisons éthyléniques. Les expériences synthétiques n'ont pas encore donné le résultat voulu. Pour obtenir des données sur la constitution chimique de cet aldéhyde, il faut se borner pour le moment à étudier les transformations et les décompositions du citral. Plus facilement encore que par l'hydrosulfate de potasse, le citral se laisse transformer en para-isopropylméthylbenzine, par échauffement avec l'acide iodhydrique. L'hydrocarbure obtenu a un point d'ébullition bien défini, est oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline, en acide téréphtalique et en acide paraoxypropylbenzoïque :

$(CH^3)^2C.OH.C^6H^4CO^2H$, fusible à 155-156°, lequel, chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, se décompose à son tour en eau et acide para-propénylbenzoïque, $CH^2 = C.CH^3.C^6H^4CO^2H$, fusible à 160-161°.

Cette transformation, qui s'opère d'une façon très nette, milite en faveur de la formule de constitution attribuée au citral par Semmler. Cette formule se trouve en outre corroborée par une autre série d'expériences instituées par l'un de nous et F.-W. Semmler.

PSEUDOIONONE

(Diméthyle.2.6. undecatriène.4.6.8. one 10)

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{6}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{CH}=\overset{9}{CH}.\overset{10}{CO}.\overset{11}{CH^3}$$

Comme les autres aldéhydes, le citral doit pouvoir être condensé avec l'acétone. Il devrait se former dans ces conditions une cétone non saturée de la formule brute de l'irone. L'expérience a confirmé cette supposition. La condensation se produit, lorsqu'on agite pendant plusieurs jours avec une lessive alcaline, ou avec une solution saturée de baryte caustique, poids égaux de citral et d'acétone. On reprend le produit de la réaction par l'éther, et après avoir chassé le solvant, on soumet le résidu qui en résulte à la distillation fractionnée sous pression réduite, en recueillant séparément la portion qui passe de 138 à 155° à la pression de 12 millimètres. On en élimine par un courant de vapeur modéré le citral et l'acétone inaltérés, ainsi que les produits de condensation volatils de cette dernière, et on fractionne de nouveau dans le vide. La portion qui passe de 143 à 145° à la pression de 12 millimètres renferme la cétone non saturée qui a reçu le nom de pseudoionone.

Celle-ci forme une huile claire comme l'eau, d'une densité de 0.9044 et présentant un indice de réfraction $[n_D] = 1.5275$. Les alcalis et les acides forts la décomposent facilement aux températures peu élevées, avec formation de résines désagréables. Elle possède une odeur particulière, mais peu prononcée, ne se combine plus, comme la plupart des cétones à poids moléculaire élevé, avec le bisulfite de soude, mais montre d'ailleurs les propriétés caractéristiques des cétones, et fournit des produits de condensation avec la plénylhydrazine, l'hydroxylamine, etc.

Analyse : C.... 80.67 p. 100; H.... 10.50 p. 100
Théorie, $C^{13}H^{20}O$: C.. 81.25 — ; H.... 10.42 —

Réfraction moléculaire :

D'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant trois liaisons éthyléniques :	Calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{p}{d}$
60.94	65.3

La réfraction moléculaire de la pseudoionone, comme celle du citral et de la citraloxime, est anormalement élevée.

La phénylhydrazone et l'oxime de la pseudoionone présentent des huiles épaisses dont les propriétés n'engagent pas à une étude approfondie.

IONONE.

La pseudoionone, traitée par un acide minéral étendu, par exemple, par l'acide sulfurique, subit une modification particulière : elle se transforme en une cétone isomère, l'ionone, qui a un point de fusion situé plus bas, une densité plus élevée, et un pouvoir réfringent un peu plus faible. Cette transformation peut, par exemple, être effectuée comme il suit :

Un mélange de 20 parties de pseudoionone, de 100 parties d'eau, de 2 parties d'acide sulfurique et de 100 parties de glycérine est chauffé à l'ébullition pendant plusieurs heures au bain d'huile et épuisé, après refroidissement, par l'éther. L'huile qui résulte de l'évaporation de l'extrait éthéré, est soumise à la distillation fractionnée. On recueille séparément la portion qui passe de 125 à 135° à la pression de 12 millimètres et qui est formée par l'ionone brute. Celle-ci peut être purifiée par distillation fractionnée dans le vide, ou par la méthode décrite plus haut pour la préparation de l'irone L'ionone pure bout de 126 à 128° à la pression de 12 millimètres, a une densité de 0.9351 à 20° et un indice de réfraction $[n_D] = 1.507$. Elle est aisément soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Elle possède une odeur de fleurs fraiches qui rappelle celle de la violette, en même temps que celle de la fleur de la vigne, et qui devient très manifeste par une grande dilution.

Si l'on veut transformer la pseudoionone en ionone par les acides minéraux forts, il faut opérer à basse température pour éviter la résinification du produit. Par l'action des oxydants, l'ionone fournit aussitôt des acides alipathiques saturés des séries inférieures d'hydrocarbures.

Analyse :	C..... 81.14 °/₀ ; H..... 10.47 °/₀
Théorie, $C^{10}H^{20}O$:	C..... 81.25 — H..... 10.42 —

Réfraction moléculaire :

D'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques.	D'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{p}{d}$
59.54	61.1

Dans ce cas aussi, la valeur trouvée est un peu supérieure à la valeur théorique.

Ionène, $C^{13}H^{18}$.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique, l'ionone perd une molécule d'eau et se convertit en un hydrocarbure que nous nommons ionène. Pour opérer cette conversion, il faut s'en tenir aux mêmes conditions que nous avons indiquées pour la transformation de l'irone en irène.

L'ionène forme une huile incolore, insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. A la pression de 10 millimètres, elle passe de 106 à 107°, c'est-à-dire quelques degrés au-dessous du point d'ébullition de l'irène. A 20°, elle a une densité de 0.9338 et un indice de réfraction [n D] = 1.5244.

L'ionène ressemble beaucoup à l'irène, possède comme celui-ci les propriétés d'un terpène, se résinifie étant abandonné à l'air, absorbe avidement en solution acétique du brome.

Analyse :	C..... 89.37 °/₀ ; H..... 10.37 °/₀
Théorie, $C^{13}H^{18}$:	C..... 89.65 — H.... 10.35 —

Réfraction moléculaire :

D'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant trois liaisons éthyléniques.	D'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{p}{d}$
56.52	57.00

Malgré la concordance très marquée de leurs propriétés, l'irène et l'ionène présentent des hydrocarbures non identiques, mais isomères de structure, comme le montre la marche de la désagrégation de la molécule d'ionène sous l'action des oxydants.

Produits d'oxydation de l'Ionène.

Lorsqu'on traite l'irène et l'ionène avec soin par les agents oxydants, par exemple, par une solution d'acide chromique ou de permanganate de potasse, les mêmes phénomènes semblent se produire dans les deux cas ; mais les produits d'oxydations immédiats des deux hydrocarbures sont néanmoins différents.

a) *Oxydation de l'ionène par l'acide chromique.*

25 parties d'ionène sont dissoutes dans 500 parties d'acide acétique glacial, et la solution, soigneusement refroidie par la glace, est traitée à plusieurs reprises par une dissolution de 50 parties d'anhydride chromique dans 150 parties d'eau, et autant d'acide acétique glacial qu'il est nécessaire pour avoir un liquide clair. On abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures, on jette dans une grande quantité d'eau, et on épuise par l'éther. La solution éthérée est d'abord traitée par une solution de bicarbonate de soude qui s'empare de l'acide acétique et des acides organiques formés, et ensuite agitée avec une solution de soude caustique, qui se combine avec un produit d'oxydation moins acide. L'hydrocarbure qui reste dans la solution éthérée contenant de l'ionène inaltéré et peut être aussi du déhydroionène, est soumis 12 ou 15 fois au même traitement oxydant, c'est-à-dire jusqu'à transformation complète en produits oxydés.

En acidulant la solution de bicarbonate de soude et épuisant par l'éther, on obtient un mélange de trois acides solides.

La lessive de soude caustique fournit également dans les mêmes conditions une substance à propriétés acides moins prononcées.

SÉPARATION DES ACIDES FORMÉS.

Les proportions relatives des acides qui constituent le mélange mentionné plus haut varient suivant les conditions de l'oxydation. La température du mélange oxydé et la durée de l'action de l'acide chromique exercent dans cette voie une influence particulière Pour séparer les trois acides, on fait bouillir le mélange avec de l'eau et du carbonate de chaux. Par l'évaporation de la solution des sels calciques ainsi obtenue, le sel de l'acide ionegènedicarboxylique ($C^{12}H^{14}O^4$) cristallise le premier, tandis que le sel d'un acide qui a pour formule $C^{13}H^{14}O^3$ et qui a reçu le nom d'acide ionegénogonique, et le sel calcique de l'acide ionirégènetricarboxylique $C^{12}H^{12}O^6$ décrit plus haut, restent dans la liqueur-mère.

On acidule celle-ci, on épuise par l'éther, on évapore l'extrait éthéré, on reprend le résidu par une petite quantité d'alcool, on traite la solution par une grande quantité d'eau, et on fait bouillir jusqu'à élimination de la totalité de l'alcool. Par le refroidissement, l'acide ionegénogonique se sépare le premier, tandis que l'acide ionirégènetricarboxylique ne cristallise qu'après l'évaporation du liquide.

Nous allons décrire les deux nouveaux acides qui viennent d'être mentionnés.

Acide ionegénogonique, $C^{13}H^{14}O^3$. — L'acide préparé comme il vient d'être décrit, et purifié par recristallisation dans une grande quantité d'eau bouillante, forme des aiguilles blanches fusibles à 237° qui sont très peu solubles dans l'eau, aisément solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme. Par l'oxydation énergique, ce composé ne fournit que de l'acide ionirégènetricarboxylique. Mais si l'on fait agir à la température ordinaire une solution de permanganate de potasse sur une dissolutionde cet acide dans une lessive de soude, il se forme un mélange d'acides ionirégènetricarboxylique, ionegènedicarboxylique et ionegénonetricarboxylique.

Analyse :	C..... 71.10, 71.81 % ;	H..... 6.44, 6.74 %
Théorie, $C^{13}H^{14}O^3$:	C..... 71.56 —	H..... 6.45 —

Acide ionegènedicarboxylique, $C^{12}H^{14}O^4$. — L'acide mis en liberté de son sel calcique par l'acide chlorhydrique et recristallisé dans l'alcool étendu, présente des prismes vitreux, peu solubles dans l'eau, même bouillante, aisément solubles dans l'alcool, l'éther acétique, le chloroforme et la benzine bouillante. Par l'échauffement rapide, il fond de 130 à 131 ; chauffé lentement, il entre en fusion à une température de quelques degrés inférieure et se transforme en anhydride ionegènedicarboxylique, $C^{12}H^{12}O^3$, qui cristallise de sa dissolution chaude dans la ligroïne en aiguilles blanches fusibles à 105°.

Analyse de l'acide libre :	C..... 64.66 % ;	H..... 6.61 %
Théorie, $C^{12}H^{14}O^4$:	C..... 64.86 —	H..... 6.31 —

Cet acide est bibasique et forme un sel calcique peu soluble dans l'eau et bien cristallisable. Additionné de chaux sodée et soumis à la distillation sèche, ce sel fournit, à n'en pas douter, de la para isopropylméthylbenzine (cymol). Malheureusement, les quantités que nous avons obtenues jusqu'à présent ne nous ont pas permis de caractériser cette substance en la transformant en acide p-oxypropylbenzoïque et p-propénylbenzoïque. Le sel argentique fraîchement précipité de l'acide ionegènedicarboxylique est soluble dans l'eau bouillante, mais devient insoluble après dessiccation. La purification du sel argentique par lavage présente pour cette raison quelque difficulté. Le sel soumis à l'analyse aurait dû être purifié davantage ; mais les nombres obtenus montrent cependant suffisamment que ce sel contient deux atomes d'argent dans sa molécule.

Analyse :	Ag..... 48.01 %
Théorie, $C^{12}H^{12}Ag^2O^4$:	Ag..... 49.50 —

Oxydé par une solution de permanganate de potasse, l'acide ionegènedicarboxylique se convertit en ionirégènetricarboxylique.

Ionegénalide, $C^{12}H^{14}O^3$. — La substance à propriétés faiblement acides qui s'est formée à côté du mélange d'acides décrit plus haut par l'action de l'acide chromique sur l'ionène, et qui a été isolée en acidulant sa dissolution dans la soude caustique et épuisant par l'éther, possédait les propriétés d'une lactone. On l'a purifiée en la redissolvant dans une lessive de soude, lavant à plusieurs reprises la solution par l'éther, chassant l'éther, précipi-

tant la solution aqueuse par l'acide carbonique et recristallisant le précipité dans la benzine bouillante. On a obtenu ainsi des tablettes translucides aisément solubles dans la benzine chaude, l'alcool et le chloroforme, insolubles dans l'eau et la ligroïne et fusibles à 175°.

Analyse: C..... 69.85, 69.85 °/₀ ; H..... 6.96, 6.90 °/₀
Théorie, $C^{12}H^{14}O^3$: C..... 69,90 — H..... — 6.80 —

La formule $C^{12}H^{14}O^3$ de l'acide ionegènedicarboxylique peut être résolue en $C^{10}H^{12}(CO^2H)^2$. Le corps qui vient d'être décrit semble, d'après sa formule $C^{12}H^{14}O^3$, être le sesquialdehyde de l'acide ionegènedicarboxylique $C^{10}H^{12}\langle{}^{CO^2H}_{COH}$, mais il ne montre pas les propriétés d'un corps qui renferme un groupe carboxyle et un groupe aldéhydique libres.

A notre avis, il est indubitable que, par l'oxydation de l'ionène, il se forme d'abord le sesquialdéhyde de l'acide ionegènedicarboxylique, et que le groupe aldéhydique dans sa forme *ortho* $CH(OH)^2$ entre aussitôt en réaction avec le groupe carboxyle en éliminant les éléments de l'eau, de même que les groupes oxyméthyle et carboxyle de l'acide o-oxyméthylbenzoïque réagissent entre eux lors de la formation de la phtalide. Nous considérons la substance ci-dessus comme une sorte d'oxyphtalidé constituée d'après la formule :

$$C^{10}H^{12}\left\langle\begin{matrix}CH.OH \\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

La nouvelle nomenclature attribue le nom d'*olides* aux lactones qui sont des anhydrides de groupes alcoolique et carboxylique ; par analogie, nous appelons *alides* les anhydrides de groupes ortho-aldéhydique et carboxylique, et nous désignons pour cette raison la substance décrite plus haut par le nom d'ionegénalide. Le fait que l'ionegénalide s'oxyde avec la plus grande facilité en acide ionegènedicarboxylique, est en pleine conformité avec la manière de voir que nous avons énoncée. Pour effectuer cette oxydation, on traite la dissolution refroidie à zéro d'ionegénalide dans une lessive de soude très étendue, par une solution étendue de permanganate de potasse, jusqu'à ce que la coloration se maintienne pendant un certain temps.

Le permanganate de potasse en excès est détruit par le bisulfite de soude, la solution est acidulée, épuisée par l'éther, et l'acide ionegènedicarboxylique obtenu est purifié par transformation en son sel calcique.

b) *Oxydation directe de l'ionène par le permanganate de potasse.*

Acide ionegénonetricarboxylique $C^{13}H^{12}O^7$. — Cet acide s'obtient, lorsqu'on agite l'ionène à la temperature ordinaire avec une solution alcaline de permanganate de potasse. Sa purification offre de grandes difficultés, vu qu'il se forme en même temps de petites quantités d'acide ionegènedicarboxylique et même d'acide ionirégènetricarboxylique. Après recristallisation réitérée dans une très petite quantité d'eau chaude, l'acide ionegénonetricarboxylique présente des agrégats cristallins blancs et granuleux qui sont extrêmement solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'éther acétique, et insolubles dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne. Etant un acide cétonique, l acide ionegénonetricarboxylique se combine aussi facilement que son isomère l'acide irégénonetricarboxylique, avec le bisulfite de soude. Mais on ne peut pas mettre à profit cette propriété pour purifier cet acide, attendu que celui-ci se décompose facilement, et ne peut plus être extrait à l'état inaltéré de sa solution dans le bisulfite de soude.

L'acide ionegénonetricarboxylique renferme 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd lentement, mais non complètement, dans l'exsiccateur, et qui ne peuvent pas être chassées à 100° sans que l'acide subisse une altération partielle. La détermination de l'eau de cristallisation, ainsi que l'analyse élémentaire de l'acide libre ne nous ont donné, jusqu'à présent, que des valeurs approximatives. Nous avons obtenu un meilleur résultat par l'analyse du sel argentique obtenu en précipitant par l'azotate d'argent une solution d'ionegènetricarboxylique d'ammoniaque.

Analyse: C..... 25.66 °/₀ ; H..... 2.06 °/₀ ; Ag..... 54.27 °/₀
Théorie, $C^{13}A^9Ag^3O^7$: C..... 25.96 — H..... 1.50 — Ag..... 53.91 —

L'acide ionegénonetricarboxylique contenant son eau de cristallisation, fond de 140 à 145° suivant qu'elle est chauffée plus ou moins rapidement, redevient solide à 150°, suinte vers 190° à 201° pour entrer en fusion vers 207 à 208°. Ceci prouve la décomposition graduelle de l'acide et sa transformation finale en l'anhydride de l'acide ionirégènetricarboxylique. Ce dernier acide se forme quantitativement lorsque l'acide ionegènetricarboxylique est oxydé par l'acide chromique.

Acide ionirégènetricarboxylique, $C^{12}H^{12}O^6$. — Ce composé, qui a déjà été décrit plus haut, s'obtient aussi comme produit final de la réaction, lorsqu'on traite l'ionène d'abord par les agents oxydants forts, et ensuite par les agents faibles.

L'irène et l'ionène, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, sont des hydrocarbures isomères et qui se ressemblent beaucoup, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

	Irène	Ionène
Point d'ébullition	113 à 115° (à la pression de 9 m/m)	106 à 107° (à la pression de 10 m/m)
Densité à 20°	0.9402	0.9338
Indice de réfraction nD	1.5274	1.5244
Réfraction moléculaire calculée par la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}.\frac{p}{p}$	56.93	57.00
Réfraction moléculaire obtenue par les incréments de réfraction des atomes en admettant trois doubles liaisons	56.52	56.52

Tous les deux, comme le montre la marche de leur oxydation, sont des dérivés triméthyliques d'une naphtaline tétrahydrée à deux noyaux de carbone combinés. Tous les deux renferment à la molécule trois liaisons éthyléniques qui, dans l'un hydrocarbure comme dans l'autre, sont partagées entre les deux noyaux, de telle sorte que celui des noyaux qui, par la perte de deux atomes d'hydrogène, fournit facilement de la benzine, possède en même temps deux doubles liaisons, tandis que l'autre noyau ne renferme qu'une seule double liaison. On arrive à cette conclusion en considérant les propriétés terpéniques des deux hydrocarbures, et la façon dont ils se comportent avec le brome, les oxydants, etc.

Soumis à l'action des oxydants, l'irène et l'ionène fournissent, comme produit final, de l'acide ionirégènetricarboxylique ; il s'ensuit que le reste

$$\begin{array}{c} H^3C \diagdown \diagup CH^3 \\ H^3C.C^6H^5 \lt \begin{array}{l} C- \\ C- \end{array} \end{array}$$

contenu dans les deux hydrocarbures, est constitué d'une façon identique. La formation synthétique de l'ionène fournit-elle quelques indications sur la constitution de ce reste, sur la position des doubles liaisons et du groupe méthyle ? Pour répondre à ces questions, il faut étudier le mode de formation de l'ionène.

Par l'élimination des éléments de l'eau, l'ionone se transforme en ionène ; elle est engendrée elle-même par la pseudoionone aliphatique avec formation d'un noyau cyclique.

CONSTITUTION DE L'IONONE

Il n'existe aucune raison de supposer que la pseudoionone est autre chose qu'une cétone aliphatique non saturée, une diméthyl. 2. 6. undecatriène 4. 6. 8. one. 10. constituée d'après la formule :

$$\overset{1}{CH}.^3\overset{2}{\underset{|\atop CH^3}{C}H}.\overset{3}{CH^2}\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\overset{6}{\underset{|\atop CH^3}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{CH}=\overset{9}{CH}.\overset{10}{CO}.\overset{11}{CH^3}$$

La pseudoionone est une cétone très difficile à purifier. On ne peut pas employer dans ce cas la méthode de purification indiquée pour l'irone, vu que, par l'action des acides sur les produits de condensation de la pseudoionone avec les ammoniaques substituées (phénylhydrazone, oxime, etc.), il se forme toujours des dérivés de l'ionone, sans parler de la résinification d'une partie du produit avec formation de composés cycliques. Il n'est donc pas surprenant que ni l'analyse élémentaire, ni la détermination de la réfraction moléculaire de la pseudoionone, n'aient donné de résultats tout à fait satisfaisants. Toutefois, les nombres obtenus ne sont pas en désaccord avec la formule donnée plus haut qui découle de la manière la plus simple du mode de formation de la pseudoionone.

Lors de la transformation de la pseudoionone en ionone, il doit se former par la résolution d'une double liaison en une simple liaison un noyau cyclique à 6 atomes de carbone. Ceci résulte de ce que, par la conversion de l'ionone en ionène avec élimination d'eau, il se produit, par suite de la formation d'un deuxième noyau cyclique, un dérivé d'une naphtaline tétrahydrée, c'est-à-dire un composé à double noyau cyclique. La chaîne d'atomes qui se forme par la conversion de la pseudoionone en ionone, ne peut pas renfermer les deux liaisons éthyléniques contenues dans l'ionone, ou ceux des atomes qui, dans l'oxydation de l'ionène, fournissent le reste aromatique des produits de désagrégation de l'ionène ; car, dans ce cas,

l'oxydation ménagée de l'ionone devrait donner directement des dérivés de la benzine, ce qui est contraire aux faits observés. La molécule d'ionone, comme celle d'irone, subit sous l'action des agents oxydants une désagrégation profonde qui aboutit à la formation d'acides aliphatiques correspondant aux séries inférieures d'hydrocarbures. Par conséquent, lors de la conversion de la pseudoionone en ionone, celui des noyaux doit se former qui contient une seule liaison éthylénique, lequel se trouve également dans l'ionène, et qui se désintègre par l'oxydation de cette dernière substance. Les éléments de ce noyau d'atomes sont exactement connus d'après les produits d'oxydation de l'ionène, et laissent voir la manière dont se ferme la chaîne d'atomes de carbone dans la transformation de la pseudoionone en ionone. Sous l'action des acides étendus, la liaison éthylénique désignée par le chiffre 6 dans la formule de la pseudoionone donnée plus haut, se résout en une simple liaison par suite de la fixation d'eau, comme le montre la formule suivante :

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\underset{CH^3}{|}}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}{=}\overset{5}{CH}.\overset{6}{CH}.\underset{\underset{CH^3}{|}}{\overset{7}{CH}}.OH.\overset{8}{CH}{=}\overset{9}{CH}.\overset{10}{CO}.\overset{11}{CH^3}.$$

et ensuite le deuxième et le septième terme de la chaîne se réunissent en éliminant de l'eau pour former un noyau cyclique. D'après ces considérations, l'ionone doit avoir pour formule de constitution :

H³C CH³ / C / H²C — CH.CH=CH.CO.CH³ / HC — CH.CH³ / CH

CONSTITUTION DE L'IONÈNE

En partant de la formule de constitution que nous venons d'assigner à l'ionone, la transformation de celle-ci en ionène s'explique d'une manière très simple. L'élimination d'une molécule d'eau se fait aux dépens de l'hydrogène du groupe méthyle isolé, fixé sur le groupe CH, et de l'oxygène du carboxyle faisant partie du groupe CH = CH. CO. CH³. L'ionène a donc pour formule de constitution :

H³C CH³ / C CH / H²C CH CH / HC CH C.CH³ / CH CH

ou, si nous voulons renverser la formule pour mieux expliquer les produits d'oxydation de l'ionène,

H³C CH³ / HC C / HC HC CH² / H³C.C HC CH / CH CH

Nous avons déjà dit plus haut que l'irène et l'ionène doivent contenir les mêmes restes :

H³C CH³ / H³C.C⁶H⁵ < C— C—

Les positions respectives du groupe méthyle et de la double liaison dans ce reste, ressortent clairement de la formule de l'ionène. Le schéma suivant en rend compte :

CH / HC CH³ CH > C < CH³ / C CH / H³C CH C—

On voit que les groupes H³C et — C (CH³)², comme nous l'avons supposé, se trouvent dans ce reste dans la position *para* l'un par rapport à l'autre. Le reste en question, ainsi que l'irone et l'ionone, renferment deux atomes de carbone asymétrique, ce qui est en accord avec l'activité optique de l'irone.

CONSTITUTION DU DÉHYDROIONÈNE

De même que les produits d'oxydation de l'irène peuvent être considérés comme dérivant d'un hydrocarbure hypothétique, le déhydroïrène $C^{13}H^{16}$, contenant deux atomes d'hydrogène en moins, et possédant un noyau benzénique tout formé, de même les produits d'oxydation de l'ionène se laissent dériver d'un hydrocarbure isomère, le déhydroionène, également

hypothétique. Comme dans les deux cas, les produits d'oxydation ont des dérivés de la benzine, il est évident que lors de leur formation, le reste :

H^3C CH^3 C— HC HC CH $H^3C.C$ CH CH C—

contenu dans l'irène et l'ionène perd ses deux atomes d'hydrogène fixés sur les deux atomes de carbone qui occupent le milieu dans le fragment :

$$(CH^3)^2C.CH.CH.C—$$

Il en résulte que le déhydroionène hypothétique doit avoir pour formule :

H^3C CH^3 C C HC CH^2 $H^3C.C$ CH CH CH

CONSTITUTION DU DÉHYDROIRÈNE ET DE L'IRÈNE

La formule ci-dessus du déhydroionène s'accorde avec la deuxième des formules suivantes, que nous avons proposées plus haut pour le déhydroirène :

I. $H^3C.C^6H^3$ (H^3C CH^3 C. CH, CH, CH^2) II. $H^3C.C^6H^3$ (H^3C CH^3 C. CH^2, CH, CH)

Par conséquent, le déhydroirène ne peut répondre qu'à la formule I qui, en tenant compte des positions respectives du groupe méthyle isolé et du groupe $C<^{CH^3}_{CH^3}$ prend la forme suivante :

H^3C CH^3 C CH CH H^3C

L'irène lui-même répond donc à la formule :

H^3C CH^3 C HC CH CH $H^3C.C$ CH CH CH CH^2

Les deux formules que nous avons déduites pour l'irène et ionène, et qui ne diffèrent que par la position de la liaison éthylénique dans un noyau deux fois méthylé sur un seul et même atome de carbone, expliquent-elles les différences constatées dans les produits d'oxydation intermédiaires des deux hydrocarbures isomères ? Avant de répondre à cette question, nous avons à examiner la composition et la nature des produits de désagrégation de l'ionène.

CONSTITUTION DES PRODUITS D'OXYDATION DE L'IONÈNE

L'hydrocarbure dont dérivent directement les produits d'oxydation de l'ionène, n'est pas l'ionène lui-même, mais le déhyroionène hypothétique :

H^3C CH^3 1 $C—CH^2—$ 4 $H^3C.C^6H^3$ $HC=CH$

On peut prévoir que l'action des oxydants se portera sur la double liaison contenue dans le noyau alicyclique de cet hydrocarbure et que le groupe méthylène qui s'y trouve fixera facilement de l'oxygène. Il est également probable *à priori* que les corps qui se formeront dans ces conditions manifesteront une tendance à former des chaînes fermées, étant donné que

S. Gabriel et ses élèves ont constaté le même phénomène dans l'étude des acides homophtaliques alcoylés qui se rapprochent beaucoup des composés qui nous occupent.

Acide ionegénogonique, $C^{13}H^{14}O^{3}$. — Ce composé est un acide monobasique fort qui est probablement engendré, avec élimination d'eau, par un acide dicarboxylique qui se forme en premier lieu, et qui peut être représenté par la formule :

```
              H³C\   /CH³
                  \1/
                   C.CH².CO²H
       4          /
    H³C. C⁶H³<   2
                 \CO²H
```

L'acide ionegénogonique doit avoir pour formule :

```
              H³C\   /CH³
                  \1/
                   C.CH.CO²H
       4          /    /
    H³C. C⁶H³<   2/
                 \CO
```

Jusqu'à présent, nous n'avons pas eu à notre disposition une quantité suffisante de cet acide pour vérifier expérimentalement cette formule.

Acide ionegénonetricarboxylique, $C^{13}H^{12}O^{7}$. — Cet acide ne peut être représenté que par la formule de constitution suivante qui n'a pas besoin d'être expliquée :

```
              H³C\   /CH³
                  \1/
                  /C.CO²H
       4         /
    HO²C.C⁶H³\  2
              \CO²H
```

Ionegénalide, $C^{12}H^{14}O^{3}$

La résolution de la double liaison dans les composés non saturés est souvent accompagnée de la formation d'un groupe d'aldéhyde et d'un groupe carboxyle. Nous avons déjà dit plus haut que l'ionegénalide doit être considérée comme un produit de transformation de l'aldéhyde ionegénedicarboxylique qui possède les propriétés d'une lactone. On peut lui attribuer l'une des deux formules suivantes :

```
       H³C\   /CH³                         H³C\   /H³C
           \1/                                 \1/
           /C.CH.OH                             C . CO
   4   1  /      \                 4           /       \
 H³C.C⁶H³<        >O      ou     H³C.C⁶H⁵<             >O
          \2     /                          \          /
           CO                                \    CH.OH
```

Acide ionegénedicarboxylique, $C^{12}H^{14}O^{4}$. — La formation de cet acide par l'oxydation ménagée est à prévoir. Il ne peut avoir pour formule que :

```
            H³C\   /CH³
                \1/
                /C.CO²H
     4         /
   H³C.C⁶H³\  2
            \CO²H
```

Acide ionirégènetricarboxylique, $C^{12}H^{12}O^{6}$. — Nous avons déjà discuté plus haut la constitution de cet acide. Par la transformation de l'ionène en acide ionirégènetricarboxylique, la position du troisième carboxyle dans la molécule de l'acide, position sur laquelle nous ne nous sommes pas prononcés plus haut, se trouve établie. L'acide a pour formule :

```
   H³C\   /CH³
       \1/
        C.CO²H
      /
     <   2
      \CO²H
```

Quand on a deux hydrocarbures isomères auxquels on ne peut attribuer que l'une des deux formules de constitution suivantes :

```
            H³C\/CH³                                H³C\/CH³
         HC      C                               HC      C
        /  \    /  \                            /  \    /  \
 I   HC     CH      CH          et    II     HC     CH      CH²
     C      CH      CH                       C      CH      |
 H³C.  \   /   \   /                     H³C.  \   /   \   /
        CH      CH²                              CH      CH
```

et qu'il s'agisse de décider, d'après la nature de leurs produits d'oxydation respectifs, laquelle des deux formules revient à l'un, et laquelle à l'autre, on n'hésitera pas — étant donné qu'après la formation du noyau benzénique, la scission de la chaîne d'atomes non saturée et alicyclique se produit à la place de la double liaison — à attribuer la formule I à celui des hydrocarbures qui fournit des produits d'oxydation stables renfermant encore 13 atomes de carbone, tandis que la formule II sera assignée à l'hydrocarbure qui perd facilement un atome de carbone.

L'irène, dont les produits d'oxydation intermédiaires contiennent encore tous 13 atomes de carbone, se trouve dans le premier cas, tandis que l'ionène, qui fournit la plupart des composés à 12 atomes de carbone par l'oxydation, se trouve dans le dernier cas. L'acide irégénonetricarboxylique, $C^{13}H^{1}O^{7}$, est une substance relativement stable, tandis que son isomère, l'acide ionegénonetricarboxylique est d'une extrême instabilité.

La question de savoir si les formules attribuées à l'irène et à l'ionène, d'après la synthèse de ces corps, expliquent les différences constatées entre leurs produits d'oxydation respectifs, est donc résolue par l'affirmative.

CONSTITUTION DE L'IRONE

Des deux séries de formules possibles que nous avons déduites plus haut pour l'irène et ses dérivés, il n'y a que les suivantes qui correspondent à l'ensemble des faits constatés :

Irène

Déhydroirène

Trioxydéhydroirène

Acide irégénonedicarboxylique

Acide irégénonetricarboxylique

Acide ionirégenétricarboxylique

Dans la molécule d'irène, le groupe méthyle isolé marque la place où s'est produite la fermeture de la chaîne d'atomes de carbone lors de la transformation de l'irone en irène. La formule de l'irone doit donc être celle-ci :

H^3C, CH^3 — C — HC, HC, CH^2, $CH.CH{=}CH.CO.CH^3$, $CH.CH^3$

L'irone est à l'ionone ce que l'irène est à l'ionène : elle en diffère par la position de la liaison éthylénique dans le noyau d'atomes deux fois méthylé sur un atome de carbone. Les deux cétones qui se ressemblent tellement sont donc de véritables isomères de structure, et non deux différentes configurations stéréochimiques d'une seule et même cétone comme nous l'avions supposé au début.

L'odeur de l'irone est à peu près la même que celle de l'ionone. Il est très difficile de débarrasser l'irone des dernières traces d'impuretés odorantes et il est facile de la reconnaître par celles-ci dans le cas où elle n'est pas absolument pure. Cependant les personnes douées d'un odorat exercé sont à même de distinguer les deux cétones, même à l'état complètement pur. L'odeur de l'ionone est un peu plus douce et rappelle davantage celle de la violette en fleur.

Il existe tout une série de substances qui, tout en ayant une composition chimique différente, possèdent la même odeur. Il suffit de se rappeler que la nitrobenzine (huile de mirbane)

est employée comme succédané du benzaldéhyde (huile d'amandes amères) pour parfumer les savons aux amandes de qualité inférieure. Les éthers alcoylés du β-naphtol (1) qui sentent l'ananas et plusieurs autres fruits et qui ont été proposés comme succédanés de l'huile de néroli, possèdent la même odeur que le mélange d'acétonaphtones isomères qui s'obtient par l'action du chlorure d'aluminium et du chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique sur la naphtaline. La méthylhepténone (méthylhexylènecétone) obtenue par la distillation sèche de l'anhydride cinéolique, présente une odeur qui rappelle celle de l'acétate d'amyle.

Dans tous les cas que nous venons de mentionner, et dans bien d'autres que nous avons examinés, il est facile de constater des différences d'odeur dans les substances qui présentent un arome analogue. Mais même dans les essais conduits avec le plus grand soin, il a été impossible de découvrir une différence certaine entre l'odeur de l'ionone ou de l'irone convenablement étendues, et l'arome de la violette. Nous laissons de côté les différentes nuances que les personnes qui possèdent un odorat aiguisé par l'exercice peuvent découvrir dans l'odeur de l'irone et dans celle de l'ionone.

Nous ne connaissons pas de substances qui aient une odeur jusqu'à un tel point identique, tout en possédant une constitution chimique différente.

L'irone et l'ionone renferment deux atomes de carbone asymétriques.

L'irone dévie à droite le plan de la lumière polarisée, tandis que l'ionone est optiquement inactive. Nous supposons que la fleur de violette renferme de l'irone ou de l'ionone, ou une modification active de l'une de ces deux cétones isomères. Il va de soi que nous avons cherché à vérifier expérimentalement cette supposition, mais jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à tirer de la violette des quantités suffisantes de principe odorant pour résoudre la question dans un sens ou dans l'autre.

Bien que la voie synthétique dans laquelle nous nous sommes engagés au cours de nos recherches, ne nous ait pas conduits à l'irone, elle nous a fourni un isomère de celle-ci, dont l'étude a jeté une lumière bien venue sur les données, restées inexpliquées, de l'étude analytique de l'irone.

Nous nous rendons très bien compte des lacunes qui existent dans les résultats exposés dans ce Mémoire, et nous comprenons qu'il soit très désirable de combler celles-ci, et de soumettre à une vérification de plus en plus complète les conceptions auxquelles nous avons été amenés. C'est dans ce sens que nous nous sommes décidés à continuer nos recherches. Il ne faut pas compter sur des résultats rapides, étant donné que la préparation des matériaux nécessaires pour cette sorte de recherches, reste toujours hérissée de difficultés. Mais une fois les recherches terminées, la nature des composés auxquels elles s'étendent établie, et les voies de leur préparation indiquées, l'industrie réussira, nous l'espérons, dans un avenir plus ou moins prochain, à rendre ces voies plus praticables et à faciliter la tâche du chimiste scientifique en rendant plus accessibles les substances dont il a besoin.

Il résulte de nos recherches que les parfums végétaux se trouvent non seulement parmi les dérivés isomères des cymoles hydrurés (isopropylméthylbenzine), mais encore parmi les dérivés des terpènes possédant des noyaux de structure différente, et notamment des noyaux deux fois méthylés sur un seul et même atome de carbone, et que les parfums appartenant à cette classe de composés comprennent non seulement des corps renfermant 10 atomes de carbone, mais encore des substances contenant un plus grand nombre d'atomes de carbone à la molécule.

A. Bach.

---

(1) A notre connaissance, l'éther méthylique du β-naphtol a été pour la première fois proposé pour la parfumerie par M. le docteur E. Jacobsen, et a été introduit dans le commerce sous le nom de Jara-Jara. L'éther éthylique du β-naphtol désigné auparavant par le nom de *Bromélia*, se vend actuellement sous le nom de nérolime cristallisée.

REVUE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LES INDUSTRIES TINCTORIALES PENDANT CES DERNIÈRES ANNÉES

Par **M. E. Grandmougin** (1)

I. Introduction et généralités.

Le *Moniteur scientifique* publiait, il y a quelque temps (2), le rapport de M. Jules Persoz sur les différentes industries tinctoriales représentées à l'Exposition universelle de Paris en 1889, — rapport qui est en même temps une revue des progrès réalisés dans ces industries depuis une dizaine d'années, depuis l'avant-dernière Exposition de 1878.

Quoique publié récemment, ce rapport ne tient plus compte des travaux de ces dernières années, et nous pensons donc qu'une revue de ce qui a été fait de nouveau depuis, aura quelque intérêt pour nos lecteurs.

En effet, dans les industries tinctoriales, les progrès sont rapides ; ce qui était nouveau hier est presque oublié aujourd'hui et le sera demain ; un article nouveau qui vient d'être créé a une grande vogue ; bientôt il passera et sera remplacé par un autre, l'imagination féconde des chimistes à l'affût du nouveau étant toujours éveillée.

Une telle revue ne peut évidemment être complète. Les articles fabriqués par les différentes usines sont si différents, les goûts du public tellement variés, les procédés de fabrication tellement nombreux et généralement, — les bons, du moins, — pas publiés, qu'il est difficile de ne rien oublier, et très difficile aussi de trier, dans les nombreuses publications, le bon du mauvais. De plus, les industries tinctoriales sont excessivement nombreuses ; nous avons l'impression des différentes fibres : coton, laine et soie ; la teinture des même textiles, soit en pièces, soit en écheveaux, sur rubans de peigneuses ou de bancs à broches, sur cannettes, etc. ; le blanchiment des différentes fibres ; le finissage ; les apprêts, etc., etc.

Il est pour ainsi dire impossible de se tenir au courant de toutes ces branches, dont quelques-unes sont de création récente. C'est pour cela que nous traiterons, dans cette revue, surtout de l'impression et de la teinture, en tant qu'elle se rapporte à celle-ci.

Machines. — Nous n'insisterons pas trop non plus sur les perfectionnements apportés aux machines. Il est évident que les constructeurs, de leur côté aussi, travaillent sans cesse à améliorer le matériel qu'ils livrent aux usines tinctoriales, et qu'ils sont toujours en quête de nouveaux perfectionnements dont la liste serait assez longue.

Nous en dirons quelques mots lorsque nous traiterons les différentes parties en détail.

Matières colorantes.— Nous ne nous occuperons naturellement ni de la fabrication, ni de la nomenclature des matières colorantes. Le *Moniteur scientifique* a en M. Ehrmann un collaborateur assidu qui, chaque année, dans une revue des matières colorantes (3), tient les lecteurs du journal au courant des nouveaux colorants brevetés et mis en vente.

Notre tâche sera de parler de leur application, ou plutôt, pour ne pas devenir monotone comme les circulaires des fabriques de matières colorantes, — qui contiennent tous les détails nécessaires à leur emploi, — d'étudier les procédés généraux qui font saillie et qui sont caractéristiques pour la période à traiter.

Pour estimer une matière colorante, du reste, il faut y mettre une certaine réserve, parce que sa valeur ne peut généralement être affirmée qu'après un certain temps, et dépend beaucoup du procédé d'application. Tout au plus peut-on prévoir son emploi dans un avenir plus ou moins éloigné.

Combien de matières colorantes ont d'abord été reléguées et mises de côté avant de rendre des services. Ce n'est donc pas tout à fait sans raison que les fabriques de matières colorantes reviennent si souvent à la charge avec des produits déjà anciens ; un jour ou l'autre, il peut se trouver qu'on leur trouve un emploi nouveau et inattendu.

Les colorants naturels commencent à être supplantés de plus en plus par les colorants artificiels, et très souvent avantageusement, et les préjugés dont ceux-ci avaient à souffrir diminuent de plus en plus. Lorsque parurent les couleurs d'aniline, si brillantes et d'une application si facile, on ne tint pas suffisamment compte de leur peu de solidité aux divers agents. C'est probablement de cette époque que date la mauvaise opinion que le public a des articles faits avec les colorants artificiels. Au dire de bien des personnes, les articles actuels n'ont plus la solidité des nuances qu'on obtenait autrefois. Cela est possible pour certains articles (le rouge turc, par exemple) ; mais, comme nous le disions plus haut, on est revenu de l'embal-

(1) MM. Ed. Kopp et E. Noelting ont bien voulu m'aider de leurs conseils et de leur expérience pour ce travail. Qu'ils me permettent de les remercier vivement de leur obligeance.

(2) *Mon. scientif.*, 1892, pages 469 et 642.

(3) Voir les dernières Revues : *Mon. scientif.*, 1892, pages 241, 417 ; *id.*, 1893, pages 337, 534.

lement primitif et l'on exige maintenant aussi des matières colorantes artificielles de la solidité. On peut prétendre hardiment que les articles que l'on fait actuellement sont d'une solidité très respectable; en tous les cas, ils ne sont pas inférieurs à ceux du temps où l'on n'avait que des colorants naturels.

J. Hummel (1) arrive aux mêmes conclusions.

Généralement, les avis sont très partagés sur la valeur d'une matière colorante : autant de praticiens, autant d'avis. Cela tient à de nombreuses causes.

La matière colorante idéale serait évidemment celle qui résisterait à tous les agents, qui serait solide à la lumière, à l'air, au savon, à la soude, aux acides, au lavage, au foulon, au chlore, au frottement, qui égaliserait bien en teinture et en impression, etc., etc.

Inutile d'ajouter que cette ou ces matières colorantes idéales n'existent pas. Chaque matière colorante a de bonnes et de mauvaises qualités, suivant lesquelles elle pourra servir pour l'un ou l'autre article.

Ainsi, pour l'article bas, par exemple, il sera complètement inutile que la matière colorante soit très solide à la lumière, mais elle devra résister au lavage, ne pas décharger par le frottement et être inerte à la transpiration ; par contre, on demandera que l'article chemise soit solide à la lumière; de même on exigera qu'il résiste à la lessive, tandis que l'article robe devra être aussi solide que possible à la lumière et seulement résister au lavage, et non à la lessive.

On pourrait encore citer bien d'autres cas, mais ces quelques exemples suffiront, pensons-nous, pour montrer quelle peut être la différence d'appréciation pour un même colorant, selon qu'on le proposera à un teinturier ou à un indienneur.

Bien plus, pour la même branche, il peut y avoir opinion divergente, suivant les articles fabriqués par l'usine, ou selon qu'il s'agira d'articles riches ou à bon marché.

Ainsi, si une matière colorante est avantageuse sous bien des rapports, on pourra, pour les articles bon marché, ne pas tenir compte d'un inconvénient, tandis que, pour les articles solides, on sera obligé d'y renoncer. Le rouge Congo en est un exemple frappant. Ce colorant s'emploie par milliers de kilogrammes dans bien des usines, tandis que d'autres n'en emploient pas un gramme. Au dire des premiers, le rouge Congo sera évidemment une excellente matière colorante, tandis que les autres le décrieront comme absolument déplorable.

C'est pour cela qu'il est si difficile d'indiquer lesquelles des nouvelles matières colorantes sont employées, parce que, selon les articles qu'il a à faire, selon les difficultés du moment, un chimiste saluera une nouvelle matière colorante comme un sauveur, tandis qu'un autre la jugera complètement dépourvue d'intérêt pour lui.

Nous indiquerons cependant aussi complètement que possible, pour chaque partie, les matières colorantes qui ont de l'importance ou qui peuvent encore en acquérir.

La différence d'appréciation de la valeur d'une matière colorante tient peut-être aussi à ce que nous n'avons pas de méthodes uniques pour déterminer sa solidité vis-à-vis des différents agents, et que différentes méthodes conduisent à des résultats différents.

Prenons la solidité à la lumière, par exemple.

Un colorant peut être relativement solide dans les nuances foncées, tandis que, dans les claires, il passera rapidement.

Si donc un expérimentateur expose à la lumière un échantillon foncé, un deuxième un clair, un troisième un moyen, les trois arriveront à une appréciation différente. En somme, les trois ont employé la même méthode, mais les trois se sont placés dans un cas particulier. De plus, il faut tenir compte que notre source de lumière, le soleil, est loin d'être constante, mais varie énormément, selon les saisons; un échantillon exposé peut rester à peu près intact quelques semaines en hiver, tandis que peu de jours suffiraient peut-être pour le blanchir au mois de juin.

Et comment faut-il exposer? Faut-il mettre les échantillons sous verre, c'est-à-dire les préserver des intempéries de l'atmosphère, ou les exposer sous couche protectrice? Oui et non. Oui, s'il s'agit seulement de la solidité à la lumière ; non, si le colorant doit servir pour des tissus teints ou imprimés qui seront non seulement exposés au soleil, mais aussi à l'atmosphère.

Et celle-ci a une influence sur les couleurs : l'air humide favorise l'action blanchissante du soleil (2).

Pour arriver à des résultats comparables, il faudrait évidemment teindre le colorant à un certain pourcentage sur la même fibre, si nécessaire par l'intermédiaire du même mordant, ou l'imprimer avec une couleur d'une concentration connue et conventionnelle, et exposer

---

(1) *Journ. Soc. Dyers*, 1891. *Mon. scientif.*, 1893, p. 20, 109.
(2) Joffre, *Bull. Soc. chim.*, p. 49, 860.

les échantillons obtenus, pendant un même nombre d'heures, à une intensité lumineuse constante dans un appareil approprié comme ceux que nous décrivons plus loin.

Pour tenir compte du fait que les nuances claires sont plus fugaces que les foncées, on teindrait à différents pourcentages, ou, plus simplement, on ferait une série de coupures déterminées et conventionnelles de la couleur-mère, et on exposerait ces coupures en même temps que la couleur-mère.

Berner (1) fait sur le même sujet des remarques très judicieuses.

Si l'on a une nouvelle matière colorante à étudier qui doit remplacer avantageusement une autre, on l'imprime à la même concentration et avec les mêmes coupures que l'ancienne, puis on exposera les échantillons ensemble à la lumière : ce n'est que de cette façon que l'on pourra se rendre compte si elle est plus solide ou non.

Cet essai, poids pour poids, a déjà donné le rendement de la nouvelle matière colorante par rapport à l'ancienne. Pour voir si elle est aussi avantageuse au point de vue financier, on n'a qu'à faire deux teintures ou deux impressions comparatives où l'on prend les colorants prix pour prix, et l'on sera aussi fixé à ce sujet.

Pour la solidité à la lumière, il vaut mieux procéder comme nous l'indiquions plus haut que comme le propose de Cochenhausen (2) de prendre comme terme de comparaison, soit du rouge turc, soit de l'indigo ; ces deux colorants peuvent servir pour l'orientation générale ou pour y comparer des rouges ou des bleus ; mais, dans un cas spécial, il vaux mieux prendre un colorant analogue et de nuance semblable.

Se basant sur ces considérations, et aussi sur le fait que ces essais d'insolation demandent toujours un certain temps et du soleil, H. de Perger (3) et d'autres ont construit des appareils à ensoleiller des tissus teints ou imprimés, pour se rendre compte des changements qui ont lieu.

Dans celui de Perger, la source d'éclairage est constituée par une lampe à arc dont les rayons sont concentrés sur l'échantillon à l'aide de deux lentilles, de telle sorte que celui-ci se trouve exposé à une intensité lumineuse d'environ dix mille bougies, de telle façon qu'au bout d'une vingtaine d'heures, on peut être orienté sur la valeur du colorant.

L'appareil de K. Œhler a plutôt pour but de faire parvenir les rayons solaires toujours dans la même direction, sous le maximum d'intensité, sur l'échantillon exposé. C'est donc une espèce d'héliostat qui, en plus, concentre aussi les rayons lumineux sur le tissu (4).

Quant à l'essai de solidité des colorants au savon, chlore, acide, foulon, etc., il se fait en passant les échantillons un temps donné dans un bain de concentration connue à une température déterminée, et en comparant les résultats obtenus.

Mais où nous nageons de nouveau en pleine incertitude, c'est lorsqu'on parle de l'affaiblissement d'un tissu par telle ou telle opération, soit noir d'aniline, soit rongeant, soit autre opération. Généralement, le coloriste se contente de faire un essai de pression ou d'étirage à la main, aux endroits incriminés, comparativement à un échantillon qui n'a pas subi l'opération, et sa grande habitude le renseigne déjà sur l'attaque probable.

Depuis quelque temps cependant, — nous citerons notamment les travaux de M. Albert Scheurer sur le rongeage des bleus cuvés, — on se sert de la seule méthode exacte, *la méthode dynamométrique*. A l'aide d'un appareil approprié, M. Albert Scheurer détermine la résistance du tissu bleu cuvé, n'ayant subi aucun traitement, comparativement aux endroits rongés en blanc, et exprime le rapport trouvé en chiffres. En attribuant au tissu n'ayant subi aucune altération la résistance 100, et trouvant pour les endroits rongés 75, on voit de suite que le tissu a été affaibli d'un quart.

Du reste, il faut bien remarquer que l'idée de l'affaiblissement d'un tissu est une grandeur variable dépendant fortement *des tissus employés*. Un noir d'aniline peut par exemple très bien convenir pour des tissus très épais, tandis qu'il brûlerait sans pitié des tissus légers. Même remarque pour l'article rongeant.

Il ne suffira donc pas de dire que tel ou tel procédé n'attaque pas le tissu, il faudra préciser quel tissu a été employé, et pour être sûr qu'il n'y pas d'attaque, l'essayer sur des tissus très fins.

L'indienneur n'a pas toujours le loisir de faire des mesures avec un appareil dynamométrique, mais les fabriques de matières colorantes, qui se piquent toujours d'être à la hauteur du progrès, pourraient bien, lorsqu'elles préconisent de nouveaux procédés, les confirmer par des données précises. Nous sommes sous ce rapport tout à fait de l'avis de M. Henri Schmid, (5) qui, en parlant du procédé de noir d'aniline au fluorhydrate, trouve qu'il ne suffit pas de dire en termes généraux que le procédé attaque moins la fibre que les autres procédés connus,

(1) *Farber-Ztg.*, 1892-93, p. 3.
(2) *Leipziger Monatsscheft f.* Text. ind., 1891, p. 187.
(3) *Mitt. des K. K. technol. Gewerbemus*, 1891, p. 153.
(4) Voir la description, Mitt. des K. K. techn., Gewerbemus, 1891, p. 162.
(5) Chemiker-Ztg, 1892, p. 1821.

mais que l'on ferait bien d'édifier les clients par des chiffres obtenus en faisant des essais comparatifs par les différentes méthodes.

De ce côté comme de celui de la solidité des colorants à la lumière, il y a encore bien à faire, pour avoir des bases et des idées communes. Une entente à ce sujet serait avantageuse, en tant qu'elle ferait disparaître bien des malentendus qui existent actuellement et qu'elle permettrait aux fabriques de matières colorantes d'indiquer la solidité d'un colorant par un chiffre, de telle façon que le praticien serait de suite orienté si le colorant peut avoir de l'intérêt pour lui ou non.

L'analyse des colorants reste comme autrefois une opération un peu délicate. Depuis les travaux de O. N. Witt (1), nous avons eu les tables Weingaertner (2), qui permettent de reconnaître avec certitude dans quel groupe une matière colorante doit être placée, si c'est un dérivé azoïque, ou un dérivé nitré, une azine, etc.

Malheureusement des tables de ce genre vieillissent bien vite, vu le nombre considérable de colorants nouveaux qui paraissent chaque année sur le marché. Le livre de Mœhlau (3), l'ouvrage de Dépierre (4), ainsi que les excellentes tables de Schultz et Julius (5), sont aussi à ce point de vue d'une grande utilité

S'il est déjà bien difficile de reconnaître un colorant en nature, la question se complique encore plus lorsqu'il s'agit de le reconnaître sur la fibre, où il peut être modifié par les agents fixateurs. Encore peut-on arriver à son but, lorsqu'il s'agit de nuances moyennes ou foncées et qu'il n'y a qu'un seul colorant; mais lorsqu'on a affaire à des mélanges, ou seulement à de petites rentrures, par exemple, la question devient très délicate, sinon impossible.

Presque tous les livres d'impression ou de teinture donnent une ou plusieurs tables avec les réactions diagnostiques des colorants fixés sur fibre, mais très souvent elles sont peu complètes et généralement pas assez caractéristiques.

Les réactions que l'on fait d'habitude avec les acides chlorhydrique, sulfurique, avec la soude, le sel d'étain, etc., donnent pour tant de colorants des résultats à peu près semblables, spécialement si l'on tient compte de ce que l'intensité de la coloration a aussi une certaine influence, que l'on hésite souvent entre un grand nombre de colorants, et c'est alors justement qu'il faudrait des réactions un peu plus caractéristiques que celles habituelles, pour pouvoir préciser.

Il sera évidemment facile de distinguer un noir au campêche d'un noir d'aniline, un rouge Congo d'un rouge d'alizarine ou d'un rouge β-naphtylamine-β-naphtol, l'indigo d'un bleu d'aniline ; mais bien des cas seront très embarrassants.

Les réactions qui ont lieu avec le colorant en nature ne se passent pas toujours aussi facilement lorsqu'il est fixé sur la fibre, qu'il est uni à celle-ci par l'intermédiaire d'un mordant. Les azoïques entre autres, qui se réduisent facilement en nature par le sel d'étain et l'acide, résistent très énergiquement dès qu'ils sont fixés sur la fibre.

Les derniers travaux publiés sur l'analyse des colorants fixés sur la fibre, et encore inachevés à l'heure actuelle, sont ceux de A. Lehne et A. Rusterholz (6).

L'analyse quantitative des colorants se fait encore le mieux par teinture ou impression comparative ; c'est du reste le seul moyen employé en pratique.

Les nombreuses méthodes proposées pour le dosage du campêche (7), du tannin (8), de l'indigo (9), — pour ce dernier entre autres, la littérature des dernières années est très riche en publications, — ont toujours abouti au résultat que le meilleur moyen de les titrer, c'est de les essayer selon l'emploi que l'on veut en faire, par exemple par un essai de teinture comparatif à un échantillon reconnu bon, ou servant de type et d'un usage courant dans la fabrication.

Nous nous trouvons évidemment encore dans le tâtonnement pour toutes ces analyses ; et

---

(1) *Chem. Indust. Mon. Scient.*, 1886, p. 526.

(2) Mémoire sur une méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1887. — Voir aussi le travail de Konigsberg, *Mon. Scientif.*, 1887, 32.

(3) Organische Farbstoffe, welcke in der Textil-Industrie, Verwendung finden.

(4) Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles.

(5) Tabellarische Ue bersicht der Kuenstlichen organischen Farbstoffe. Voir aussi :

Réactions caractéristiques des matières colorantes artificielles, d'après Weingartner et Zetter, (*Chem. Ind.* 1888). *Mon. Scientif.*, 1888, p. 843.

Analyse qualitative ou recherche de la nature des colorants, fixés sur tissus de laine, par G. Dommergue, *Mon. Scient.*, 1889, p.25.

Tables de R. Lepetit pour l'analyse des couleurs sur tissus, *Zeitschrift f. angewandte Chemie*, 1888, p. 535, 547.

(6) *Farber-Ztg.*, 1892-93.

(7) De Cochenhaussen, *Leipziger Monatsschrift f. Textil-Ind.*, 1891, p. 607. *Mon. Scientif.*, 1891, p. 943.

(8) Dosage des tannins, par Henry M. Rau (*Journ. of the Chem. Soc.* IX, N° 4). *Mon. Scientif.*, 1888, p. 66.

Dosage du tannin, Collin et Benoist, *Mon. Scientif.*, 1888, p. 364.

(9) Evaluation des indigos, Ch. Rawson, *Mon. Scientif.*, 1888, p. 415.

Analyse de l'indigo, F. Vœller, *Mon. Scientif.*, 1891, p. 711.

Dosage de l'indigotine dans l'indigo, Owen, *Mon. Scientif.*, 1891, p. 712, etc., etc.

les nombreuses publications dans lesquelles l'auteur annonce la solution tant cherchée et démontre que les méthodes de ses devanciers sont fausses, en sont la meilleure preuve. Inutile de nous étendre autrement sur ce chapitre.

Théories des phénomènes de teinture.

Dans ces dernières années, les différentes théories relatives à la teinture, au mordançage, aux rapports entre fibres et colorants ont été souvent discutées, mais à l'heure qu'il est, nous sommes encore aussi peu fixés qu'autrefois. Nous noterons seulement qu'aux deux théories existantes : celle considérant la teinture comme un phénomène physique, et celle qui y voit une véritable combinaison chimique, est venue s'ajouter celle de O. V. Witt (1) qui considère une teinture comme une dissolution d'un colorant dans la fibre obéissant aux lois des dissolutions; en somme, si l'on veut, un compromis entre la théorie chimique, généralement admise, et la théorie physique.

Mentionnons encore les très intéressants travaux de M. Léo Vignon sur lesquels nous aurons encore plusieurs fois à revenir.

Pour ne pas être trop long, nous sommes obligé de renvoyer nos lecteurs aux mémoires originaux (2).

Nous croyons devoir mentionner ici aussi les travaux dont M. Jules Garçon s'est chargé, l'un concernant une bibliographie de la technologie des fibres textiles, qui vient de paraître par les soins de la *Société Industrielle* de Mulhouse (3) ; l'autre sera une table générale raisonnée par noms d'auteurs et par matières de tous les articles traitant de l'impression et de la teinture des tissus, dans toutes les publications qui se trouveront dans la bibliographie. Ce travail, qui demandera plusieurs années, et se fera sous les auspices du comité de chimie de la *Société Industrielle* de Mulhouse, procurera aux industries tinctoriales un dictionnaire comme bien peu d'industries en possèdent.

II. — Fibres textiles

Animalisation des fibres végétales.

Depuis longtemps on travaille le problème de « l'animalisation » des fibres végétales. Ce qui distingue les fibres végétales des fibres animales, c'est leur peu d'affinité pour les colorants, et par suite la nécessité de leur faire subir une préparation spéciale — le mordançage — avant de pouvoir fixer les colorants.

On cherche donc à donner au coton, par exemple, les mêmes affinités pour les colorants que possèdent la laine ou la soie, et de plus, si possible, de lui communiquer les mêmes propriétés physiques : lustre, brillant, etc. ; par suite, transformer une fibre de peu de valeur en une autre, d'une valeur industrielle beaucoup plus considérable.

Les premiers essais très anciens déjà comme dissolution de déchets de soie dans un dissolvant approprié, chlorure de zinc ou autre, et mordançage du coton dans cette solution, n'ont conduit à aucun résultat pratique.

Depuis quelques années cependant, on semble s'acheminer vers des résultats plus sérieux.

La *soie artificielle* de H. de Chardonnet doit être considérée comme le résultat d'essais faits dans cette voie. Cette cellulose nitrée, ses modes de préparation, les machines nécessaires, la dénitrification ont été l'objet de nombreuses publications et brevets (4), mais on ne trouve guère d'indications sur ses emplois en pratique.

---

(1) *Farber. Ztg.* 1890-91, I. *Mon. Scientif.*, 1891, p. 694.

(2) P. Richard (*Journ. of the Soc. Chem. Ind.* 1888. p. 841, (étudie la diasotabilité des fibres animales), E. Knecht et J. R. Appleyard (Ber. 1889. 1120), réactions de l'acide lanuginique, rapports entre le poids de la fibre et le poids du colorant absorbé.

E. Nœlting, (*Chem. Ztg.* 1889, Nos 5, 14, 16 et *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 1891, p. 245, 299 et 1893, p. 65.) Théorie générale des matières colorantes et de leur fixation sur les fibres textiles est un résumé des théories sur la fixation des colorants par les fibres.

L. Vignon, (Compt. rend. 110, 286, *Bull. Soc. Chim.* 3. 851). Thermochimie lors de la teinture des fibres.

L. Vignon, (Compt. rend., 112, 487, 580, 623). Thermochimie du coton animalisé.

E. Hwass (*Färber-Ztg.* 1891, 221), considère la teinture comme un phénomène physique.

L. Vignon (*Bull. Soc. Ind.* Mulhouse, 1892, p. 563.) Sur la théorie des phénomènes de teinture; voir aussi *Mon. Scientif.*, 1890, p. 412, 635.

(3) Bibliographie de la technologie des fibres textiles, par J. Garçon, 1893.

(4) H. de Chardonnet : Brevet allemand 46725 dénitrification par l'acide nitrique dilué. *Mon. scientif.* 1888, p. 1465. — Brevets allemands 56655, 56331. *Mon. scientif.* 1890, p. 762, 766. — *Zeitschrift. f. Angewandte Chemie.* 1891, 466, 560.

F. Lehner, brevets allemands, 58508, 55949.

Zeitschrift. f. Angewandte. Chemie, 434.

Voir aussi : Despeissis, *Mon scientif.* 1890, p. 878, qui dissout de la cellulose et de la bourre de soie dans le réactif de Schweitzer et qui procède ensuite comme de Chardonnet.

D'après E. Hanausek (1) elle peut être distinguée de la soie naturelle à l'aide du microscope sous lequel elle a un aspect strié que la soie naturelle n'a pas. Elle a aussi été étudiée microscopiquement (2) et au point de vue de ses réactions par F. V. Höhnel.

M. Léo Vignon a cherché dans une autre voie, et les résultats qu'il a obtenus sont excessivement intéressants(3). Il démontra d'abord, par des mesures calorimétriques, le peu d'affinité des fibres végétales pour les colorants, et en poursuivant ses recherches, il arriva à transformer partiellement la nature chimique du coton sans modifier essentiellement ses propriétés physiques, en y introduisant le groupe amidogène sous une forme encore inconnue, et en lui procurant par là de l'affinité pour des colorants acides qui ne teignent pas du tout le coton non préparé.

L'amidation se fait d'après un brevet (4) en chauffant une partie de coton avec quatre parties de chlorure de calcium ammoniacal pendant six heures en vase clos entre 60° et 200°, ou aussi pendant le même temps et les mêmes limites de température en tube scellé avec quatre parties d'ammoniaque à 22° Bé.

Le produit obtenu est azoté ainsi que le démontrent les analyses de l'auteur (5) et ses affinités pour les colorants acides le rapprochent de la laine.

Etudes des différentes fibres.

D'autres travaux de Vignon sur les fibres textiles ne manquent pas d'intérêt. C'est ainsi qu'il a déterminé (6) la densité des différentes fibres. Nous en tirons les nombres suivants :

	Densité.		Densité.
Coton	1.50	Lin	1.50
Laine	1.30	Jute	1.48
Chanvre	1.48	Soie grège	1.33
Ramie	1.52	Soie cuite	1.34

Du même auteur la détermination de densité des soies teintes chargées de différentes façons. Voici quelques chiffres qui serviront comme point de repère :

I. — *Soies teintes en couleur.*

				Poids spécifique.
Soies souples.	Type non chargé	Perte	4.43 %	1.33
	Charge au tannin	Rendement	47.28 %	1.37
	— à l'étain	—	71.70 %	1.94
	— à l'étain et au tannin.	—	70.36 %	1.66

II. — *Soies teintes en noir.*

				Poids spécifique.
Soies cuites.	Type non chargé	Perte	24.10 %	1.34
	Charge au tannin	Rendement	79.90 %	1.39
	— à l'étain	—	44.50 %	2.60
	— mixte (tannin et sels métalliques).	—	64.10 %	1.52

Comme il ressort de ces tables, le tannin a peu d'influence sur le poids spécifique de la soie; ce sont spécialement les sels métalliques qui l'élèvent considérablement.

Laine. — Une étude très intéressante de la laine au point de vue de ses propriétés marchandes, comparaison des laines indigènes aux laines exotiques, avantages et désavantages des unes et des autres, a été faite par Kohlschmidt(7).

Horwitz (8) a étudié la laine au point de vue physique et chimique. Une note de M. J. Arnaudon (9) contient des données sur la teneur en suint de laines de différentes provenances.

D'après des travaux très récents (10) plusieurs faits généralement admis sur la laine ne seraient pas absolument exacts. Ainsi les écailles qui recouvrent la fibre ne sont pas aussi prononcées qu'on le croit généralement, elles ne le sont pas suffisamment pour provoquer le

(1) *Zeitschrift f. Nahrungsmittel*, 1890, p. 196.
(2) *Mitteil. des K. K. Gewerbemus.* 1890, 1.
(3) Compt. rend. p. 110,286. *Bull. soc. chim.*, 1890, p. 851.
(4) E. Vignon et E. Cassella, brevet n° 206007 ; *Mon. scientif.*, 1891, p. 229. Voir aussi: *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1892, p. 563.
(5) Loc. cit.
(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1892, p. 247,655.
(7) *Landwirtschaftliche Jahrbuecher*, 1889, livr, 6, d'après *Fârber-Ztz.*, 1890, p. 31.
(8) *Fârber-Ztz*, 1889-90. *Mon. scientif.*, 1890, p. 1144.
(9) *Mon. scientif.*, 1891, p. 1256.
(10) C.-H. Loebner, *Deutsches Wollengewerbe*, résumé par Otto Walther (*Fârber-Ztz.*), 1892-93.

feutrage que l'on expliquait généralement par l'entrecroisement de ces écailles; mais celui-ci serait provoqué par la tendance de la laine à revenir à son état primitif d'avant les opérations de la filature et la propriété qu'a la fibre soumise à une action mécanique d'avancer vers la racine par suite du rétrécissement qui a lieu dans la fibre de la racine à la pointe. Il recommande aussi de foulonner non en savon et en soude, comme on le fait habituellement, mais en acide qui provoque un meilleur feutrage. Cependant ce procédé à l'acide a ses inconvénients: la laine devient dure et acquiert un mauvais toucher par cette opération.

Les articles de laine crêpée en vogue depuis quelque temps s'obtiennent à l'aide de tissus tissés d'une façon spéciale; le crêpage est provoqué par un passage en acide.

Soie. — Dans une note sur les soies sauvages (1), M. Ch. Grosseteste retrace brièvement l'historique des soies sauvages; le dévidage qui au début avait été très difficile, réussit maintenant de même que le blanchiment. D'après les données statistiques, la soie sauvage est employée sur une vaste échelle : son prix relativement bas, sa résistance et son élasticité en font une matière textile de premier ordre qui a déjà de nombreuses applications.

Hauterive (2) recommande aussi chaudement les soies sauvages, d autant plus que d'après lui. la production de la soie indigène subit un retrait lent, mais certain. Il est vrai que le tussah a présenté bien des difficultés. Il y a d'abord le dévidage des cocons qui est d'une difficulté extrême, ceux-ci étant généralement imprégnés d'une sécrétion gluante qui fait coller les fibres ensemble. Le procédé habituel consistait à faire subir aux cocons une espèce de fermentation, et à les traiter par des bains alcalins de carbonate de soude, par exemple, qui détruisait ces matières et laissait la fibre intacte. C'est seulement après cela qu'on pouvait passer au dévidage. Néanmoins, la fibre se ressentait toujours un peu de ce traitement barbare. Or d'après l'auteur, G. Gauthier, à Valence, aurait trouvé un procédé qui du reste n'est pas communiqué, mais n'aurait plus ces inconvénients. L'importance de la soie sauvage augmenterait donc encore.

Mentionnons d'après le même travail que la soie sauvage a un diamètre moyen de 8 à 21 μ ($\mu = 0{,}001$ mm.), tandis que la soie du mûrier a seulement de 4.5 à 5.5 μ.

Sur la soie du mûrier nous trouvons un travail très intéressant de M. Daniel Dollfus résumé par M. Max Dollfus (3) où se trouvent de nombreux détails sur l'élevage des vers, la filature de la soie, ainsi que de nombreuses données statistiques.

Ramie. — Utilisation de la fibre textile de la tige et des feuilles par J. Arnaudon (4).

Etude chimique des fibres.

La nature des composés chimiques formant les fibres reste comme par le passé un point obscur de la chimie.

Les investigations sont très difficiles ; tous ces corps ne cristallisent pas, et n'ont pas de point de fusion ; on n'a donc aucun contrôle pour leur pureté, et l'on n'est jamais sûr de ne pas avoir affaire à des mélanges.

Cependant leur tour arrivera certainement. Déjà la constitution d'une partie des hydrates de carbone, — le groupe des sucres — est à peu près éclairée par les travaux classiques d'Emile Fischer ; les autres suivront assurément, c'est une question de temps seulement.

L'oxycellulose de Witz (5) a été étudiée pour concourir à un prix de la Société Industrielle de Mulhouse. par A. Nastjukoff (6).

L'auteur a étudié la préparation de l'oxycellulose avec des solutions de chlore de différentes concentrations : une solution de chlorure de chaux inférieure à 2°B^{é} (9,86 gr. de chlore actif par litre) à moins de conditions spéciales ne semble plus avoir d'action sur la cellulose. L'individualité de l'oxycellulose de Witz a été bien établie ; elle est sûrement différente de l'hydrocellulose de Girard (7) et de l'hydrocellulose de Cross et Bevan, mais les produits que Witz a eus entre les mains étaient des mélanges de cellulose avec de l'oxycellulose.

L'auteur n'a pas réussi non plus à l'isoler ; il l'a toujours obtenu avec plus ou moins de cellulose non transformée, mais en y dosant la quantité de cellulose contenue (méthode de Lange (8) il croit pouvoir lui assigner la formule $C^6H^{10}O^6$).

De plus l'oxycellulose fournit avec la phénylhydrazine une hydrazone, ce qui tend à faire supposer qu'elle contient des groupes cétoniques ou aldéhydiques.

---

(1) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1888, p. 534.
(2) *Industrie textile.* 1890.
(3) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1890, p. 225.
(4) *Mon. scienti.f*, 1890, p. 401.
(5) Voir rapport de M. J. Persoz. *Mon. Scientif.*, 1892, p. 473.
(6) *Bull. soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 493.
(7) Girard, *Mém. sur l'hydrocellulose et ses dérivés*, Paris, 1881.
(8) Lange, *Zeitschrift f. physiol.*, Chem. 1889, p. 283.

Il se forme aussi de l'oxycellulose lors de l'action de l'ammoniure de cuivre sur la cellulose (1).

La formation de l'oxycellulose n'a lieu qu'en présence de l'ammoniaque, les sels de cuivre seuls n'affectent pas le coton (2).

Les colorants directs du groupe Congo ont une affinité moindre pour l'oxycellulose que pour la cellulose ; l'un d'entre eux, le bleu diamine 2B, est un réactif plus sensible pour cette première que le bleu méthylène généralement employé (3).

L'action de différents agents sur la *cellulose* a occupé M. Albert Scheurer (4).

L eau sous pression affaiblit le coton spécialement quand il est blanchi, le tissu chauffé en présence de l'air se comporte presque comme en présence de l'eau et s'altère aux mêmes températures ; la soude en absence d'air, est absolument sans action, tandis que les acides l'affaiblissent considérablement.

Les mesures ont été faites dynamométriquement, et les résultats obtenus sont la moyenne de plusieurs essais.

E. Knecht (5) a étudié la laine au point de vue chimique. En dissolvant la laine au bouillon dans deux parties d'acide sulfurique et 3 parties d'eau, il obtient une solution claire et limpide qui précipite les colorants acides, azoïques, et autres. Ces laques sont insolubles dans l'eau et les acides, facilement solubles dans les alcalis, et reprécipitables par les acides. La soie se comporte d'une façon analogue.

De même, si l'on dissout de la laine dans l'alcali dilué, la solution après addition d'acide et filtration du précipité volumineux formé, précipite par les colorants acides. La kératine a probablement, lors de la dissolution, subi une modification quelconque ; néanmoins, elle se retrouve dans ces solutions avec ses propriétés caractéristiques ; celles-ci se comportent comme la laine en nature vis-à-vis des colorants.

Ces réactions sont dues, comme ont trouvé E. Knecht et J. R. Appleyard, à la présence de l'*acide lanuginique* de Champion (6).

Celui-ci fut isolé en dissolvant de la laine épurée dans une solution bouillante assez concentrée d'hydrate de baryte, précipitant l'excès de baryte par l'acide carbonique, préparant le sel de plomb, et décomposant celui-ci par l'hydrogène sulfuré.

L'acide lanuginique ainsi obtenu se dissout lentement dans l'eau froide, plus rapidement dans l'eau chaude ; sa solution précipite tous les colorants substantifs, avec formation de laques colorées, de même tous les métaux lourds.

Il montre les réactions d'un protéïde ; son analyse donna les résultats suivants :

C—41,63 %
H— 7,31 %
Az—16,26 %
S— 3,35 %
O—31,44 %

L'acide lanuginique peut aussi s'isoler d'une dissolution de laine dans la soude caustique.

M. Vignon (7) a étudié la préparation et les propriétés de la *fibroïne*.

Il l'obtient en traitant la soie grège par le savon qui enlève le grès, la fibroïne restant à la composition moyenne :

C—48,3 %
H— 6,5 %
Az—19,2 %
O—26,0 %

La fibroïne en solution chlorhydrique est fortement lévogyre (8).

Le même auteur, en collaboration avec M. P. Sisley (9), a étudié le *mandarinage* de la soie, la coloration jaune obtenue sur soie en traitant celle-ci par l'acide nitrique, opération qui a servi autrefois pour la teinture des soies.

Si l'on passe de la soie à 45°C. pendant 1 minute dans de l'acide nitrique à 1.133, et qu'on lave ensuite, on obtient une coloration jaune solide à l'air et à la lumière et qui fonce beaucoup

(1) Prudhomme, *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1891, p. 510.
(2) C. Schoen, *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 590.
(3) Sur la sensibilité de l'oxycellulose à la teinture des matières colorantes tétrazoïques, par M. G. Saget, *Mon. Scientif.*, 1892, p. 640.
(4) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1888, p. 361.
(5) *Ber. der deutsch. Chem. Ges*, 1888, 1557, 2804. *Chem. Ztg.*, 1888, p. 1172.
(6) Compt. rend., 72, 330,
(7) *Bull. soc. chim.*, 1892, 798.
(8) *Bull. soc. chim.*, 1892. *Compt. rend.*, 113, 802.
(9) *Bull. soc. chim.*, 1891. *Compt. rend.*, 113, 701.

par un passage en bains alcalins, où il y a absorption d'une certaine quantité d'alcali. Il faut que l'acide nitrique contienne de l'acide nitreux pour que cette coloration ait lieu ; l'acide nitrique pur est inactif, mais le devient par addition de nitrite. L'acide nitreux donne à lui seul une nuance jaune, mais fugace ; elle devient solide par traitement à l'acide nitrique, qui a donc une action oxydante sur le produit formé par l'acide nitreux. La soie nitrée a gardé en général les propriétés de la soie ordinaire, elle a augmenté d'environ 2 % en poids par la nitration.

L'analyse donna les résultats suivants :

Soie ordinaire.			Soie nitrée.		
C	—	48.3	C	—	46.8
H	—	6.5	H	—	6.5
Az	—	19.2	Az	—	21.6
O	—	26.0	O	—	25.1

Lin.— C. F. Cross et E. J. Bevan (1) continuent leurs études de ce textile.

Analyse des fibres textiles. — Peu de chose à signaler.

Pour distinguer les fibres de jute du lin et du chanvre, M. Lenz (2) se sert de la lumière polarisée.

L'examen des fibres textiles au microscope est décrit par H. Schlichter (3).

Épaillage — C'est, comme par le passé, une branche très importante de l'industrie qui nous occupe. Il s'effectue soit par l'acide, soit aussi, pour pouvoir épailler de la laine teinte en colorants ne résistant pas au traitement à l'acide, avec du chlorure de magnésium ou d'aluminium.

Ce dernier procédé a été étudié par F. Breinl et C. Hanofsky (4) ; il repose, comme il était à prévoir, sur une décomposition du chlorure de magnésium en magnésie et acide chlorhydrique qui altère les tissus végétaux, tandis que le chlorure de magnésium absorbé par la fibre animale ne subit aucune décomposition. La température de carbonisation étant assez élevée, la laine jaunit et les nuances claires sont un peu altérées.

Les auteurs arrivent au résultat que dans tous les cas une solution de chlorure de magnésium à 7°Bé est suffisante ; le séchage doit être fait avec soin à basse température, l'appareil à carboniser doit être bien ventilé pour éviter une condensation d'eau sur la marchandise, ce qui plus tard en teinture donnerait des pièces tachées par suite de la décomposition du chlorure de magnésium aux endroits mouillés, et en général pour éviter par suite de l'humidité une trop forte décomposition du chlorure de magnésium.

La température ne doit pas dépasser 140° à 150°C, sans quoi les couleurs et la laine sont altérées.

L'acidage après la carbonisation ayant pour but d'enlever la magnésie, peut être utile en certains cas; il faudra évidemment s'en passer avec des couleurs sensibles aux acides.

Le chlorure d'aluminium se comporte en général comme le chlorure de magnésium ; seulement il est encore plus facilement décomposable. Des solutions à 7°Bé sont complètement suffisantes pour tous les cas ; elles doivent être neutres ; les précautions à observer sont les mêmes que pour le chlorure de magnésium.

La décomposition a déjà lieu lentement, il est vrai, à 100°C, mais au moins la laine ne jaunit pas si fortement.

Après carbonisation, le chlorure d'aluminium peut être enlevé par lavage prolongé à l'eau seule, mais difficilement.

C.-H. Loebner, dans l'article déjà cité (5) considère l'épaillage comme une opération brutale que l'on ne devrait employer que dans les cas de besoin absolu.

Il est bien persuadé que des laines soumises à l'épaillage, qui offrent des difficultés au travail ultérieur, qui se feutrent mal, par exemple, le doivent uniquement à cette opération. D'après lui, on peut voir microscopiquement une certaine altération de la fibre, spécialement de la racine qui joue un si grand rôle dans le feutrage de la laine. (*A Suivre.*)

---

(1) Sur les principes constituants du lin, *Mon. Scientif.*, 1890, p. 1150.
(2) *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1890, p. 133. *Mon. Scientif.*, 1890, p. 1151.
(3) *Soc. Chem. Ind.*, 1890, p. 241.—Voir aussi : Moyen de reconnaître la nature des fibres soie, laine et coton et leur séparation quantitative, d'après *Zeitschrift f. Chem. Ind.*, août 1887, *Mon. Scientif.*, 1888, p. 31.
(4) *Mitth. des K. K. techn. Gur.*, Mus., 1892.
(5) Otto Walther, *Farber-Ztg.*, 1892-93, p. 115.
Brevets sur l'épaillage, *Mon. Scientif.* Voir table des dernières années.

LAQUES ET PIGMENTS

Étude sur la formation des laques colorées

Par M. le Dr Carl Otto Weber

(*Dingler's Polyt. Journal*, t. 286, p. 158 et 183)

PREMIÈRE PARTIE

Sous le nom de laques on entend une classe de couleurs, pour impression ou teinture, constituées par des sels insolubles d'une matière colorante organique avec un acide ou une base, minéral ou organique. Cette définition s'applique à toutes les laques véritables. Toutefois, il existe un certain nombre de couleurs organiques, surtout parmi les matières colorantes artificielles basiques, capables de former des précipités colorés avec des substances organiques ou inorganiques neutres, indifférentes, précipités qui ne se distinguent en rien, au premier examen, des laques proprement dites. Cependant un simple lavage à l'eau suffit, dans la plupart des cas, pour décomposer plus ou moins profondément les soi-disant laques et en extraire tout ou partie de la matière colorante organique; elles se distinguent aussi, par leur peu de solidité à l'air et à la lumière, des laques véritables avec lesquelles elles n'ont de commun que le nom et les apparences extérieures.

Les conditions de la formation des laques colorées sont exactement celles que l'on suit pour la teinture et l'impression des fibres végétales ou animales. Il est même logique de considérer ces dernières applications comme des cas particuliers de la fabrication des laques; les procédés spéciaux aux arts de la teinture ne diffèrent de ceux que l'on met en œuvre pour la fabrication des laques qu'en raison des propriétés particulières et de la nature du fond sur lequel on dépose et fixe les pigments.

Cette observation s'applique aussi à la fabrication industrielle des laques elles-mêmes : les méthodes pratiques pour les obtenir s'éloignent plus ou moins des conditions théoriques les plus favorables de précipitation des laques, soit en raison des propriétés particulières et de la nature du fond, c'est-à-dire, dans ce cas, de la *charge*, soit en vue d'obtenir des nuances spéciales dépendant de l'état physique du précipité, soit enfin à cause des qualités que doit posséder la laque pour l'usage auquel elle est destinée.

Les laques chimiquement pures, dont la composition puisse être représentée par une formule, constituant en un mot une espèce chimique, n'ont que des emplois restreints; elles trouvent quelques applications dans l'impression sur tissus, dans la lithographie et la fabrication des cartes à jouer; mais la grande masse des laques consommées est chargée souvent à 100 % et plus. On aurait tort de considérer cette addition de substances non colorantes comme un simple moyen de dilution, une falsification, ainsi qu'on le prétend souvent. Il faut observer en effet, que si l'on emploie de ces substances de fond, c'est que leur présence est indispensable, la nature et la proportion des substances inertes permettant seules de faire varier la nuance de la laque, de lui communiquer l'intensité, le pouvoir couvrant, les caractères voulus pour certains usages. La teinture nous fournit ici d'excellents points de comparaison. Ne sait-on pas, par exemple, combien les effets produits sont différents, lorsque l'on teint une seule et même matière colorante, avec les mêmes proportions de poids, sur la laine, le coton ou la soie?

Dans la fabrication des laques, la nature et la proportion de la substance de fond jouent donc un rôle au moins aussi important que la composition chimique de la laque colorée, ou mieux, colorante elle-même.

L'ensemble des matières colorantes artificielles, à l'exception de l'indigo et peut-être des indophénols, peut être, à l'égard de la fabrication des laques, divisé en deux groupes, auxquels correspondent deux méthodes générales de fabrication : les matières colorantes de nature basique et celles de nature acide. Cette division se comprend d'elle-même, d'après la définition que nous avons donnée en commençant, des laques colorées. Les premières devront être combinées à un acide, les secondes à une base pour engendrer des laques. L'indigo, qui n'offre ni caractère basique, ni caractère acide, exige des procédés spéciaux, aussi bien pour former des laques, que pour ses applications en teinture et en impression.

Formation de laques avec les matières colorantes basiques.

Nous désignons sous le nom de couleurs basiques, celles dont la molécule contient un ou plusieurs groupes amidogènes (AzH^2) simples ou substitués (AzR_1R_2). On ne connaît pas de matières colorantes naturelles appartenant à ce groupe.

Les matières colorantes artificielles basiques sont, au contraire, aussi nombreuses qu'intéressantes, par leur intensité colorante, et par la vivacité de leur nuance. Sous le rapport de la solidité à la lumière, elles sont en général très inférieures aux couleurs acides, de sorte que l'on ne peut guère en faire usage pour préparer des produits solides.

La formation de laques au moyen de ces couleurs repose sur la formation de sels insolubles par double décomposition entre un sel soluble de la matière colorante, et un acide ou un sel approprié. Le plus important des précipitants de cet ordre est l'acide tannique, bien qu'il soit relativement peu employé pour la préparation des laques, alors qu'il joue un rôle prépondérant dans la teinture et l'impression.

Cette apparente anomalie s'explique en partie par la sensibilité du tannin, et par suite des laques tanniques à l'égard des sels de fer qu'il est difficile d'éliminer complètement des matières premières de la fabrication des laques. Mais mes recherches m'ont amené d'un autre côté à constater que le peu d'usage que l'on fait du tannin est dû, avant tout, à l'empirisme qui domine en général dans cette fabrication.

Les principes de précipitation des laques tanniques, les conditions à observer, la composition des laques au tannin et à l'antimoine, qui rendent de si éminents services dans la teinture, n'ont jamais fait l'objet d'une étude au point de vue de leur application à la fabrication des laques. Les procédés actuels sont en effet moins délicats, et ne réclament ni les soins ni l'attention qu'exigent les laques tanniques ; mais ces avantages s'achètent au prix de l'infériorité et surtout de la solidité des produits, car l'expérience acquise dans la teinture et l'impression a montré de reste que, seuls, les mordants à base de tannin donnent avec les couleurs basiques des nuances relativement solides à la lumière. Ces conditions expliquent pourquoi l'emploi des couleurs basiques est si limité pour la fabrication des laques, alors que l'industrie des pigments artificiels fournit, dans toutes les gammes de couleurs, des produits de toute beauté.

Pour préparer des laques tanniques, le fabricant suit une méthode très simple : la matière colorante est dissoute dans l'eau et, après avoir délayé et mis en suspension dans ce bain la substance employée pour charger la laque, ou plus exactement pour en faire le fond, on ajoute la dissolution de tannin jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur déposée sur du papier à filtrer, cesse de s'entourer d'une auréole colorée. On admet qu'à ce moment, la précipitation est complète ; on lave la laque et la dessèche sans autres soins, puis on la conserve en pâte pour l'usage.

Il n'est pas surprenant que cette méthode ait fini par être abandonnée à peu près partout, car, en vérité, il eût été difficile d'en trouver une plus imparfaite.

D'abord, par ce moyen, on ne peut jamais précipiter la couleur en totalité, sauf le cas où celle-ci est employée sous forme d'acétate, cas fort rare en somme, puisqu'à l'exception d'une certaine marque de fuchsine, les matières colorantes basiques du commerce sont toutes constituées par des chlorhydrates, sulfates, sels doubles zinciques, oxalates, rarement nitrates. Si l'on précipite la solution aqueuse d'un semblable sel par le tannin, l'acide de la matière colorante est mis en liberté et dissout, en partie ou en totalité, selon les conditions de concentration des réactifs, la laque de tannate insoluble dans l'eau.

L'acide acétique, à l'état de solution où il se trouve dans les conditions pratiques de précipitation, ne dissout pas les tannates colorants. Les acétates sont donc complètement précipités par le tannin. Comme nous l'avons dit, il n'y a guère qu'une sorte de fuchsine qui se trouve dans le commerce sous cette forme d'acétate ; encore est-elle peu répandue, toutes les fuchsines cristallisées étant des chlorhydrates.

La conséquence immédiate de l'incomplète précipitation des couleurs basiques par le tannin, ou mieux de la redissolution partielle de la laque tannique formée, est un déchet important de matière colorante : de plus, la nuance obtenue est terne et peu solide.

On voit d'après cela quels sont les moyens de remédier à l'action dissolvante de l'acide déplacé par le tannin : au lieu de précipiter par le tannin, on peut employer une solution de tannate alcalin, ou bien effectuer la précipitation par le tannin en présence d'une base faible, ou encore en présence d'un excès d'acétate de sodium. De quelque façon qu'on opère, la précipitation de la couleur est toujours complète.

La nuance des laques de couleurs basiques précipitées à l'acétate de sodium est toujours fort laide. Nous reviendrons plus tard sur les causes de l'action défavorable du tannate alcalin.

La précipitation par le tannin en présence d'une base faible, surtout de l'hydrate d'alumine, est aussi complète qu'avec le tannate de sodium ; les carbonates alcalino-terreux agissent de même; toutefois, leur emploi ne peut être que très limité, car ils décomposent facilement les laques tanniques, à la température employée pour les dessécher, en mettant en liberté la base colorante, incolore comme l'on sait dans un grand nombre de cas.

La méthode de beaucoup la meilleure est la précipitation par le tannin, en présence d'un excès d'acétate de sodium. La présence de la petite quantité d'acide acétique libre qui se sépare dans ces conditions, exerce une influence avantageuse sur la beauté de la nuance. Cette circonstance doit être rapprochée du fait connu que, dans la teinture, ces mêmes couleurs basiques montent en nuances plus unies et plus belles lorsqu'on les teint sur bains légèrement acides.

La question qui se pose maintenant est de fixer les proportions nécessaires pour la précipitation complète de la base colorante sous forme de tannate. Il semblerait de prime abord que pour chaque groupe amidogène simple ou substitué de la matière colorante, il soit nécessaire d'employer une molécule de tannin (acide digallique) acide monobasique, soit, par exemple, trois molécules de tannin pour une de rosaniline qui contient 3 AzH^2, et dont on connaît en effet des sels triacides. Mais nous savons d'autre part que ces sels triacides sont peu stables, que l'eau seule les décompose en sels diacides ou mono-acides, et qu'en fait la fuchsine commerciale est le monochlorhydrate de rosaniline. Il paraît donc plus probable que pour former la laque tannique, nous aurons simplement à déplacer une molécule d'acide par une équivalente quantité de tannin. Dans cette hypothèse, il faudrait employer une molécule de tannin pour précipiter une molécule de fuchsine, quatre de tannin pour précipiter le brun Bismarck, etc. Ici se présente une difficulté : suivant la nature de l'acide combiné, certaines bases colorantes fonctionnent comme mono-acides ou diacides. Ainsi, pour le vert malachite (vert à l'essence d'amandes amères), le chlorydrate :

$$C \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2.Cl \end{cases}$$

contient 1 de HCl pour 1 molécule de base colorante, alors que l'oxalate :

$$C \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2.H^2C^2O^4 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2.CO.O \end{cases}$$

$$C \begin{cases} C^6H^4Az(CH^3)^2.CO.O \\ C^6H^4Az(CH^3)^2.H^2C^2O^4 \\ C^6H^5 \end{cases}$$

contient 2 molécules d'acide oxalique par molécule de matière colorante. Faudra-t-il 1, 2, ou même 4 (l'acide oxalique étant dibasique) molécules de tannin pour une de base colorante ?

Cet exemple montre du reste que l'on ne peut pas déterminer par le calcul les proportions de matière colorante et de tannin nécessaires pour la formation des laques. D'ailleurs, quand bien même cela serait possible, nous n'en serions guère plus avancés, attendu que les matières colorantes du commerce sont, à peu d'exceptions près, chargées de quantités notables de substances inertes, dextrine, sucre, sel marin, sel de Glauber, sel de soude, etc. Seules quelques couleurs cristallisées peuvent être considérées comme pratiquement pures. Si donc nous étions en mesure de calculer d'avance les proportions de couleur et de tannin pour la production des laques, nous aurions encore à déterminer le degré de pureté de la couleur employée, problème souvent ardu et qui exige beaucoup de temps.

Il paraît bien plus pratique de déterminer directement le tannin nécessaire, en mesurant le volume d'une liqueur titrée de tannin qui précipitera complètement un poids donné de la matière colorante. C'est en fait le procédé auquel se sont arrêtés les fabricants de laques. Pour chaque cas, on fixe par titrage le poids de tannin pratiquement nécessaire pour précipiter en totalité la solution de couleur tenant en suspension la substance de fond employée.

En fait, cette méthode peu scientifique mérite les critiques les plus sévères ; elle est cause, pour la plus grande part, du mauvais renom des laques préparées avec les couleurs basiques. Ces laques, même celles préparées dans les meilleures conditions, ne contiennent qu'une fraction de la quantité de tannin qu'il faudrait pour fixer la matière colorante ; celle-ci est en grande partie retenue mécaniquement avec la laque et la substance de fond, et le tout constitue une mixture indéterminée où la couleur se trouve sous la forme la moins résistante aux influences destructives combinées de l'air et de la lumière. Il suffit d'exposer une pareille laque, durant peu d'heures, aux rayons directs du soleil, pour lui voir perdre son éclat et se ternir sa nuance.

J'ai rappelé en commençant le fait bien connu de la fixation des couleurs basiques par certains composés indifférents de nature inorganique ou organique, fait qui ne peut être attri-

bué à une combinaison chimique et que, faute de meilleure explication, on désigne par l'expression d' « attraction de surface ou superficielle ». Des laques fabriquées d'après ce principe se rencontrent assez souvent dans le commerce ; elles sont à base d'amidon, d'alumine hydratée ou de kaolin, et elles se distinguent surtout par leur instabilité vraiment phénoménale à la lumière. Or, les laques tanniques offrent à un plus haut degré encore que les substances dont nous venons de parler, la propriété d'attirer et de retenir par attraction superficielle, des matières colorantes basiques, de telle sorte que les précipités obtenus par la méthode empirique décrite plus haut contiennent encore plus de matière colorante mécaniquement entraînée, que ne pourraient en tenir les substances de fond employées. Lors donc que, suivant cette méthode, on a atteint la complète précipitation, on est loin d'avoir fait passer à l'état de tannate la couleur employée ; celle-ci se retrouve pour la plus grande partie à l'état libre, sous forme du sel primitif, acétate, chlorhydrate, oxalate, etc., quoique les lavages du précipité n'en entraînent qu'une quantité insignifiante. Il est à remarquer que les laques ainsi obtenues, perdent souvent leur éclat au lavage, et prennent une nuance terne toute particulière. Cela s'observe notamment avec la fuchsine, les violets méthylés et le vert à l'essence d'amandes amères.

Les quantités de matière colorante entraînées par la substance de fond dépendent de la nature de cette substance, et aussi, dans une large mesure, de l'état de division où elle se trouve. Elles dépendent aussi de la nature de la matière colorante, et paraissent être d'autant plus fortes que cette matière colorante offre un caractère basique moins prononcé. Enfin, on ne saurait méconnaître l'influence de l'acide uni à la base colorante et, comme la proposition précédente le fait présumer, l'absorption est plus considérable avec les sels colorants à acide faible qu'avec les sels des acides minéraux puissants. Nous pouvons résumer ces observations dans l'énoncé : l'absorption superficielle des couleurs basiques par les substances indifférentes, est en raison inverse de l'énergie de la base colorante et de l'acide qui y est combiné.

Ces faits ressortent avec netteté de la table suivante. Les chiffres que l'on y trouve ont été déterminés expérimentalement en délayant 2 grammes d'alumine Al^2O^3, à l'état d'hydrate récemment précipité dans 500 cc. d'eau, et ajoutant avec une burette une solution au demi-centième de la matière colorante, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur déposée sur du papier à filtrer ait fait reconnaître par une faible teinte de l'auréole d'absorption que la couleur n'était plus en totalité retenue par l'alumine.

100 parties d'alumine (Al^2O^3) absorbent :

NATURE DU COLORANT	PARTIES	FABRICANT DE LA COULEUR EXAMINÉE
Brun Bismark G	8.30	Hampson Broth, Manchester.
Acétate de rosaniline	7.13	Dan Dawson Broth, Huddersfield.
Violet methylé B. extra	4.87	Badische Anilin und Sodafabrik.
Vert brillant cristallisé	3.85	Küchler und Buff Crefeld.
Fuchsine 1re crist	3.51	Dan Dawson Broth. (Ld).
Indazine M	1.96	L. Cassella et Cie, Francfort.
Bleu de méthylène B. conc	1.62	Meister Lucius et Bruning.
Thioflavine T	1.43	L. Cassella et Cie.
Vert malachite crist	1.21	Küchler und Buff.
Safranine G.G.S	0.83	L. Cassella et Cie.

La relation étroite que ces expériences ont fait ressortir entre l'absoption des matières colorantes d'une part, et de l'autre leur énergie basique et la puissance de l'acide qui y est combiné, rapproche la formation des laques par « attraction superficielle », des phénomènes de dissociation que présentent les sels employés dans la teinture comme mordants, sels d'antimoine, d'étain, d'oxydes de fer ou de chrome, d'alumine. Notre table montre que les bases les plus faibles sont le mieux absorbées, de même que parmi les sels minéraux cités ceux dont la base est la plus faible ont le plus de tendance à la dissociation. De même encore parmi les sels d'une même base, ceux dont l'acide est le moins énergique, se dissocient le mieux, et dans nos expériences nous voyons un phénomène analogue se produire dans le même sens.

On peut objecter, en contradiction avec l'hypothèse d'une dissociation dans la formation de ces soi-disant laques, que la plupart des bases colorantes artificielles étant incolores, on ne saurait s'expliquer comment ces laques *par attraction superficielle* sont, au contraire, intensivement colorées. Si l'on admet d'autre part qu'elles contiennent la matière colorante en grande partie à l'état de base libre, cette contradiction est plus apparente que réelle ; en effet, il est peu vraisemblable que la dissociation aille jusqu'à la séparation quantitative de

l'acide d'avec la base, et précisément le fait que les produits de la dissociation sont encore colorés peut être invoqué comme une preuve que la dissociation des matières colorantes basiques s'effectue suivant les même principes que celle des sels inorganiques, c'est-à-dire qu'elle donne naissance à des sels polybasiques insolubles dans l'eau.

Nous n'avons pas à démontrer que les couleurs artificielles basiques peuvent former des sels basiques ; on sait aussi que ces sels sont en général insolubles ou très peu solubles dans l'eau, et enfin qu'ils sont encore assez fortement colorés. Le vert malachite oxalate est un excellent réactif pour l'étude de ces phénomènes. La dissolution pas trop étendue de ce sel est précipitée par le sel de Glauber à l'état de sel fortement basique, sous forme de flocons résineux verts foncés presque insolubles dans l'eau bouillie, exempte d'acide carbonique. Qu'une laque formée par un pareil sel soit loin d'avoir l'intensité colorée qu'est susceptible de développer la matière colorante dont e*l*e est chargée, nous en pouvons donner la preuve facilement.

D'abord une semblable laque de dissociation à base de kaolin offre toujours une nuance très différente de celle de la laque tannique normale. On aura en général avec les couleurs rouges, des laques de dissociation plus orangées, avec les couleurs violettes ou bleues, un produit plus rougeâtre, avec les laques vertes, un produit plus bleuté que les laques tanniques correspondantes.

En traitant une laque de dissociatien en suspension dans l'eau, par du tannin ou par un acide quelconque, de préférence organique, on verra la nuance de la laque très sensiblement renforcée, preuve péremptoire que la laque par attraction superficielle contient une quantité notable de matière colorante sous une forme inefficace, latente, c'est-à-dire dans l'espèce, dissociée. Une preuve encore plus convaincante de la dissociation résulte de l'expérience suivante : lavons une laque par attraction superficielle avec de l'eau débarrassée d'acide carbonique, nous la verrons se décolorer peu à peu, quoique ne cédant à l'eau que des traces infinitésimales de matière colorante ; le plus souvent, la laque finira par être absolument blanche. Si maintenant nous mettons en suspension dans l'eau la laque ainsi décolorée, et que nous ajoutions une petite quantité de tannin, la couleur reparaît aussitôt avec son intensité initiale ou à peu près.

De tout cela nous pouvons conclure sans aucun doute à la dissociation des couleurs basiques sous l'influence de l'attraction superficielle.

Nous avons déjà dit que les laques tanniques véritables, les tannates neutres des couleurs basiques, jouissent à un plus haut degré que les substances de fond usitées dans la fabrication des laques, kaolin, alumine, etc. de la propriété de dissocier ainsi des couleurs basiques. Cette propriété est démontrée de la manière la plus nette par les essais que j'avais entrepris pour déterminer la quantité de tannin nécessaire pour précipiter les couleurs basiques par titrage de leurs dissolutions additionnées de 10 °/° de liqueur d'acétate de sodium.

Pour les raisons que nous avons données, la précipitation en solution aqueuse simple n'est pas complète ; avec quelques couleurs même on n'obtient aucun précipité, ainsi avec l'auramine, les rhodamines B et S par exemple.

Le mode d'essai est le suivant : On dissout 1 gramme de la matière colorante amenée à l'état de plus grande pureté possible dans 200^{cc} d'eau. Dans une capsule de porcelaine on pipette 5 ^{cc} (— 0 ^{gr}. 025) de cette dissolution, et l'on étend avec 100^{cc} d'acétate de sodium au dixième (acétate cristallisé) On titre avec une solution au centième de tannin jusqu'à complète précipitation, c'est-à dire jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur titrée, déposée sur du papier à filtrer, ne laisse plus apercevoir de couleur dissoute.

MATIÈRE COLORANTE	POIDS MOLÉCULAIRE	TANNIN CALCULÉ	TANNIN EMPLOYÉ
Fuchsine	409.5 (1)	644	173
Violet méthylé	393.5	510	138
Vert malachite (oxalate)	926	1324	456
Bleu de méthylène	319.5	620	198
Auramine	321.5	480	209
Chrysoïdine	248.5	322	194

On voit que dans beaucoup de cas, il suffit de moins de la moitié d'une molécule de tannin pour insolubiliser une molécule de base colorante, preuve que la laque tannique dissocie et entraîne autant de base colorante qu'elle même en contient sous forme de tannate défini. En d'autres termes et pratiquement, nous voyons qu'une couleur précipitée par la quantité de

(1) Fuchsine en C^{20} + 4 H^2O. Le poids de la fuchsine anhydre est 337.5.

tannin nécessaire pour l'insolubiliser, ne se sépare pas du tout à l'état de laque véritable (sel et spécialement tannate défini), mais que le précipité formé est un mélange d'une laque tannique et de base colorante plus ou moins dissociée, en proportions variables.

Ainsi se trouve justifiée la critique que nous avons formulée de ce procédé empirique qui consiste à précipiter la solution de couleur tenant en suspension la substance de fond, kaolin, alumine ou autre analogue, par le tannin, car, dans ces conditions, non seulement il y a déjà dissociation partielle au contact de la substance de fond ; mais encore, lorsqu'on ajoute le tannin, une seconde dissociation très profonde se produit. La laque qui se sépare contient une grande proportion de la substance active, la couleur, sous une forme où non-seulement elle ne produit que peu ou point d'effet, mais où, de plus, elle offre à la lumière et aux influences atmosphériques la moindre résistance imaginable.

Les difficultés de la préparation des véritables laques et les défauts que présentaient celles-ci, doivent être avant tout imputés, on le comprend maintenant, à ce que le fabricant de laques, et à presque à un égal degré, les teinturiers, ne se sont jamais rendu compte des phénomènes, et pénétrés de l'idée que la production de la laque colorée sur un substratum minéral ou sur une fibre textile, n'est qu'un phénomène chimique (1) dont le résultat dépend avant toutes choses des proportions moléculaires des réactifs, couleur et fond ou mordant, mis en présence.

Nous avons caractérisé la formation normale des laques comme une simple précipitation d'un sel d'une couleur basique, ayant au moins les fonctions d'une base monoacide et d'un acide monobasique, le tannin. En sorte que pour transformer en laque ou fixer à la teinture une molécule de matière colorante artificielle basique, il faut au moins employer une molécule de tannin, et dans beaucoup de cas, il est possible même qu'une molécule de matière colorante exige, pour se salifier, deux, trois, ou même quatre molécules de tannin. Déduire ces conséquences de considérations théoriques nous paraît absolument impossible et, d'un autre côté, le titrage d'une solution de matière colorante par le tannin conduit, comme nous l'avons montré, à des résultats tout à fait erronés. Une méthode indiquant réellement la quantité de tannin nécessaire pour salifier avec le maximum d'effet tinctorial les diverses couleurs basiques, offre donc une importauce considérable.

D'après les résultats acquis dans les essais de titrage des solutions colorantes à l'aide du tannin, il est évident que la matière colorante ne peut passer entièrement à l'état de laque tannique, que si on met en sa présence soit un excès, soit au moins la quantité théorique de tannin nécessaire pour la salifier. Comme nous ne connaissons pas cette quantité nécessaire, nous ne pouvons qu'ajouter un excès de tannin et mesurer cet excès par un titrage. Tel est le principe de la méthode à laquelle je me suis arrêté.

Les réactifs indispensables sont :

1° Une solution de 50 grammes de tannin pur et de 200 grammes d'acétate de sodium tout à fait pur, absolument indifférent au permanganate, dans un litre d'eau distillée.

2° Une solution de permanganate de potassium au millième ; 1 gramme dans 1 litre d'eau distillée.

3° Une solution de 5 grammes de carmin d'indigo pur et sec dans 1 litre d'eau acidulée au préalable de 100^{cc} d'acide sulfurique concentré.

La couleur à examiner est dissoute à proportion de 1 gramme par 200^{cc} d'eau.

Pour établir le titre de la solution de tannin, on en prélève 20^{cc} = 1 gramme que l'on étend à 200^{cc} ; on prélève 5^{cc} de cette dilution que l'on étend dans un vase à précipité avec 750^{cc} d'eau ; on y ajoute 20^{cc} de solution d'indigo, et l'on titre au permanganate. On opère de même avec 20^{cc} de solution d'indigo diluée de 750 c. c. d'eau.

Pour l'essai de la matière colorante, on en dissout 1 gramme dans 200 c. c. d'eau. Dans un matras de 200 c. c., on mesure 20 c. c. (= 1 gr. 000) de solution de tannin et l'on y fait couler, en agitant doucement le liquide, 25 c. c. (= 0 gr. 125) de la solution colorante (pas inversement !) La laque tannique se sépare aussitôt en précipité extrêmement fin. On porte le matras pendant environ dix minutes au bain-marie. Après quoi, l'on complète 200 c. c. avec de l'eau froide, et l'on jette sur un filtre à plis.

On prélève 5 c. c. du liquide filtré que l'on étend dans 750 c. c. d'eau, on ajoute 20 c. c. de solution d'indigo, et on titre au permanganate comme ci-dessus. Le volume de liqueur permanganique nécessaire pour atteindre à la décoloration de l'indigo, est naturellement diminué de

(1) Voilà une assertion qui va faire bondir bien des teinturiers. Il serait pourtant temps d'abandonner une fois pour toutes les théories aussi surannées que confuses qui avaient cours autrefois et qui comptent encore pas mal d'adhérents.

M. G.

toute la quantité correspondant au tannin insolubilisé par la matière colorante. Le poids de tannin exigé par 1 gramme de couleur se déduit de la formule :

$$T = \frac{320\ b(a-c)}{1.000}$$

a est le nombre de centimètres cubes de liqueur permanganique employée pour décolorer les 5 c. c. de la solution tannique étendue (20 c. c. étendue à 200) additionnés de 20 c. c. de solution d'indigo ;

c est le nombre de centimètres cubes de liqueur permanganique nécessitée par les 5 c. c. de liqueur filtrée d'avec la laque précipitée, additionnés de 20 c. c. de solution d'indigo ;

b est le poids de tannin en milligrammes correspondant à 1 c. c. de liqueur permanganique.

Supposons, par exemple, que 5 c. c. de la solution de tannin décime + 20 c. c. d'indigo aient employé 35 c. c. de permanganate. On portera dans la formule $a = 35.4$. Puisque 20 c. c. de liqueur d'indigo ont employé 17 c. c. 6 de permanganate. On calcule facilement la concordance

1 c. c. permanganate = 1 milligr. 42

d'où l'on posera $b = 1.42$. Si l'on a trouvé, d'autre part, que 5 c. c. de la liqueur filtrée d'avec la laque précipitée + 20 c. c. d'indigo emploient 33 c. c. 2 de permanganate, on écrit $c. = 33.2$ et il vient :

$$T = \frac{320\ b\ (a-c)}{1.000} = \frac{320 \times 1.42\ (35.4 - 33.2)}{1.000} = 0.99.88.$$

Ce qui nous apprend que 1 gramme de la matière colorante examinée nécessite 0 gr. 9988, soit 99.88 °/₀ de tannin pour se transformer intégralement en laque tannique. De ce résultat, en admettant qu'on ait opéré sur une couleur chimiquement définie, il est facile de déduire l'équivalence de la molécule de la matière colorante par rapport à la molécule de l'acide tannique. Nous avons déterminé ce rapport pour un grand nombre de couleurs artificielles, mais on se souviendra que les valeurs ainsi trouvées n'ont dans la pratique qu'un intérêt très limité, en raison des substances étrangères, de la dextrine, du sucre et autres analogues qui sont ajoutées presque toujours aux matières colorantes commerciales.

MATIÈRE COLORANTE	ET PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS	POIDS MOLÉCULAIRE DE LA COULEUR PURE	TANNIN NÉCESSITÉ PAR 1 molécule de mat. colorante	TANNIN NÉCESSITÉ PAR 100 parties de mat. colorante
Magenta crist.	*Dan. Dawson Broth. L^d*	395.5	622=2 mol.	157
Fuchsine petits cristaux	*Meister Lucius et Brüning*	395.5	648=2	164
Fuchsine cristaux moyens.	*L. Cassella et C^ie*	395.5	636=2	161
Fuchsine gros cristaux	*Dan. Dawson Broth.*	395.5	641=2	162
Violet méthylé B O	*L. Cassella et C^ie*	393.5	510=2 (*d*)	130
Violet cristallisé	*Bad. Anilin und Sodafabrik*	551.5	651=2	118
Vert Malachite crist. (*a*)	*Kuchler et Buff*	926. (*m*)	1324=4 (*c*)	143
Vert brillant crist. (*b*)	*id.*	482.	650=2	135
Bleu Victoria B	*Bad. Anilin und Sodafabrik*	496.	312=1 (*e*)	63
Auramine O	*id.*	321.5	480=1.5	149
Rhodamine B.	*id.*	478.5	196=? (*f*)	41
Pyronine B	*A. Leonhardt et C^ie*	330.5	118=? (*f*)	36
Pyronine G	*id.*	302.5	136=? ( )	45
Safranine G O	*L. Cassella et C^ie*	350.5	287=? (*g*)	82
Safranine G G S	*id.*	350.5	603=2 (*h*)	172
Bleu de nuit	*Badische Anilin und Sodafabrik*	575.5	414.	72
Bleu nil	*id.*	676.	824.	122
Bleu de methylène B. conc.	*Meister, Lucius et Brüning.*	795.	1237=4	156
Muscarine J	*Durand et Huguenin.*	326.5	295. (*i*)	83
Muscarine J R	*id.*	?	—	163
Bleu de Bâle BB	*id.*	504.5	297. (*i*)	59
Bleu de Bâle R	*id.*	?	—	131
Orangé d'acridine	*Léonhardt et C^ie.*	434.5	452.	104
Vert d'azine BTO	*id.*	476.5	322. (*g*)	68
Vésuvine OOO extra	*Bad. Anil. und Sodafabrik*	496.	823 (*j*)	166
Brun Bismark G	*Hampson Broth.*	496.	664=2 mol.	134
Chrysoïdine F F	*L. Cassella et C^ie.*	248.5	350=1 (*k*)	141
Indazine M	*id.*	593.	243=1 (*l*)	41

Voici quelques notes pour compléter le tableau précédent :

a. Oxalate.
b. Sulfate.
c. Ceci correspond pour 1 molécule de base colorante : 662 = 2 molécules de tannin.
d. En admettant que la matière colorante est à 75 °/₀ pure.
e. D'après cela, la matière colorante serait chargée de son poids de substance inerte.
f. Couleurs très chargées.
g. Couleur à 50 °/₀ environ pure.
h. Safranine très intense, assez pure.
i. Cette couleur semble être à 50 °/₀ pure ; les marques rouges muscarine J R et bleu de Bâle R sont en apparence beaucoup plus riches.
j. Ce chiffre pour la Vésuvine me semble très élevé.
k. La chrysoïdine était presque chimiquement pure ; elle paraît, d'après les résultats acquis jusqu'ici, être la seule couleur basique qui ne fixe qu'une molécule de tannin pour former une laque.
l. Cette couleur paraît être à 50 °/₀ pure.
m. Contient deux molécules de base colorante.

De cette table ressort d'abord le fait que toutes les matières colorantes basiques, à l'exception de la chrysoïdine, exigent plus d'une molécule de tannin pour former une laque. Ce résultat n'a rien de surprenant pour les couleurs polyacides qui, sous leur état de sel colorant, contiennent deux ou plusieurs équivalents d'acide (vert malachite, brun Bismark, vésuvine, indazine M). Il est plus inattendu pour les couleurs qui, quoique polybasiques, fonctionnent dans leurs sels colorants comme bases mono-acides, comme c'est le cas pour la plupart des couleurs basiques.

Nous pouvons dire, en nous basant sur les résultats du tableau précédent, qu'à deux exceptions près, toutes les couleurs basiques fixent, pour former une laque tannique, 2 molécules de tannin. Les couleurs qui échappent à cette règle sont : la chrysoïdine, qui ne fixe qu'une molécule, et l'auramine, une molécule et demie de tannin. La constitution de ces deux colorants n'offre aucune particularité qui puisse nous rendre compte de l'exception constatée.

La chrysoïdine est :

$$C^6H^5\,Az = Az - C^6\,H^3 \begin{cases} Az\,H^2 \\ Az\,H^2\,Cl. \end{cases}$$

L'auramine :

$$C \begin{cases} - C^6H^4\,Az\,(CH^3)^2 \\ = Az\,H \qquad\qquad + H^2O \\ - C^6H^4\,Az\,(CH^3)^2\,H\,Cl \end{cases}$$

Toutes deux sont des bases d'acides au sens propre du mot. Il est singulier surtout de voir l'auramine fixer 1 molécule 1/2 de tannin, ou mieux, car ce n'est là que l'expression des quantités relatives trouvées, 2 molécules d'auramine fixer 3 molécules de tannin. On pourrait expliquer ce fait, en admettant que les hydroxyles du tannin participent à la réaction ; mais cela n'est qu'une hypothèse que nous n'avons aucun intérêt à discuter ici.

En comparant les deux tables, dont l'une donne les résultats de la fixation directe, l'autre les résultats de la fixation indirecte des couleurs basiques par le tannin, on reconnaît qu'en général, il suffit d'un quart du tannin nécessaire pour la précipitation chimique totale, pour atteindre la complète précipitation physique, ou mieux, empirique.

De ce que, dans la préparation des laques, soit à l'état pulvérulent, soit sur fibres textiles, on ne tienne aucun compte des proportions moléculaires de tannin et de couleur qui doivent entrer en combinaison chimique, il résulte que la plus grande partie de la matière colorante ne se fixe pas à l'état de laque tannique, mais qu'elle existe dans la laque ou sur la fibre à l'état de sel plus ou moins basique.

On sait généralement combien les couleurs *non fixées* sont peu solides ; il n'est pas besoin d'insister sur ce point.

D'après nos expériences, les méthodes actuelles de préparation des laques tanniques, aussi bien que les procédés employés pour fixer les couleurs basiques sur le coton au moyen des mordants au tannin, conduisent à des résultats souvent fort défectueux au point de vue de la solidité à l'air et à la lumière, et bien inférieurs à ceux que l'on pourrait atteindre en appliquant à ces arts une méthode plus scientifique.

Cet état de choses a fait abandonner presque partout la fabrication des laques tanniques des couleurs basiques. Elle n'est plus appliquée que dans les circonstances où le brillant et la pureté de la nuance jouent un rôle plus important que la solidité à la lumière. Même dans ces cas spéciaux, les fabricants préfèrent précipiter les laques par les arsénites, phosphates, ou les stéarates et palmitates (savons) qui leur assurent une meilleure réussite que le tannin,

par la raison bien simple qu'ils emploient ces précipitants dans les proportions voulues pour fixer entièrement la matière colorante, ce à quoi ils n'arrivent jamais avec les méthodes usuelles de fixation au tannin.

Dans la teinture du coton, la fixation au tannin est, au contraire, d'une importance capitale, bien que l'on connaisse encore d'autres moyens de teindre les fibres végétales avec les couleurs basiques. Le teinturier sait parfaitement que les nuances foncées exigent un mordançage plus copieux; mais en appliquant cette règle, il ne suit que de fort loin les principes de la formation de combinaisons moléculaires définies qui exigent entre la proportion de tannin, et celle de la matière colorante à fixer sur la fibre, un rapport absolument invariable. La conséquence naturelle de cette manière de faire, est que le plus souvent on charge sur un mordant au tannin beaucoup plus de matière colorante qu'il n'est capable d'en retenir chimiquement ; il en résulte une débilité de la teinture, non seulement à l'air et à la lumière, mais encore au savon, qui est en raison directe de la quantité de couleur non unie au tannin.

La table que nous avons donnée, ou mieux, la méthode analytique qui a servi à l'établir, met aux mains du teinturier un moyen rationnel de mesurer les quantités de couleur qui peuvent être teintes sur un fond de tannin déterminé. Nous n'avons garde d'oublier que la teinture fait usage, à côté du tannin, d'un grand nombre d'autres substances tannantes, telles que les myrobolans, le sumac, le dividivi, les extraits d'écorces de grenades, de chêne, ceux de chataîgnes, de cachou et d'autres.

Il sera donc nécessaire de fixer l'équivalence de ces diverses substances avec le tannin pur, ou mieux, directement avec la matière colorante basique employée. Il serait aussi utile, dans le même ordre d'idées, de déterminer les quantités de tannin actif que le coton ou les autres fibres végétales, extraits de bains de concentration, ont données, travail qui, sans doute, ne présenterait pas de grandes difficultés.

Dans la pratique, on teint rarement, ou pour mieux dire, on ne teint jamais des fibres mordancées au tannin seul, car les fibres ainsi teintes déchargent beaucoup. Ceci tient à ce que le tannin fixé à la fibre se redissout de nouveau peu à peu dans le bain de teinture, et donne lieu à un dépôt tout superficiel de laque tannique. Pour parer à cet inconvénient, on insolubilise au préalable le tannin, en le transformant en un tannate métallique. Les sels d'antimoine, d'étain et de fer sont le plus souvent employés à cet effet; mais on a proposé aussi les sels de zinc et de plomb. Ces tannates métalliques offrent de grands avantages sur le tannin libre. J'ai montré autrefois qu'un excès de tannin peut agir aussi défavorablement dans la teinture qu'une quantité insuffisante de tannin, un excès d'acide tannique libre pouvant redissoudre une certaine quantité de laque. Lorsque la fibre est mordancée avec un tannate métallique, pareil accident n'est pas à redouter. D'un autre côté, les laques doubles des couleurs basiques avec les tannates métalliques, ont beaucoup plus d'éclat et sont incomparablement plus solides que les laques tanniques simples.

De tous les sels métalliques proposés pour cet usage, c'est l'émétique introduit par Th. Brooks qui s'est le mieux maintenu. Dans ces dernières années, on a essayé de lui substituer d'autres sels d'antimoine moins coûteux, mais aucun n'a pu rendre les services généraux du premier. Les avantages des sels d'antimoine, bien connus des teinturiers, les recommandent aussi à l'attention des fabricants de laques comme devant donner des laques doubles de tannin et d'antimoine supérieures aux laques tanniques simples. Le procédé de précipitation des laques doit être, à cet effet, modifié comme suit :

Dans l'eau employée pour mettre la substance de fond en lévigation, on dissout le tannin que l'on fixe par addition d'émétique ; on lave, et l'on ajoute lentement une solution contenant la quantité de matière colorante que le tannin est capable de fixer ; la formation de la laque offre, dans ce cas, la plus étroite analogie avec la teinture du coton sur mordant tannin et antimoine. Les laques ainsi préparées sont beaucoup plus solides que celles que fournit l'ancien procédé grossier dont nous avons parlé.

Dans la teinture et l'impression, les filés au tannin sont toujours fixés en présence d'un excès de sel d'antimoine, parce que les bains montés pour cette opération resservent à nouveau.

Pour la fabrication des laques, il faut se borner, par raison d'économie, à employer la quantité juste nécessaire ou un très petit excès d'émétique ou d'un autre sel d'antimoine.

L'accumulation de l'acide ou de sels acides dans les bains de mordançage, après un certain temps d'usage, est un inconvénient sensible qui, sans doute, n'a pas peu contribué à l'abandon des substituts de l'émétique.

Dans la fabrication des laques, cette circonstance n'entre pas en compte, et il s'ensuit qu'on trouvera avantage à choisir parmi les sels d'antimoine celui qui fournit l'oxyde d'antimoine, la substance utile au meilleur prix.

La réaction entre le tannin et l'émétique paraît se passer entre une molécule de tannin (322) et une molécule d'émétique (324), dans le sens de l'équation :

$$C^{14} H^{10} O^{9} + C^{4} H^{4} O^{6} K (SbO) = C^{14} H^{9}O^{9} (SbO) + C^{4} H^{5} O^{6} KH$$

Toutefois, si l'on titre une solution de tannin avec une solution d'émétique d'après la méthode de Galand, on trouve que pour une molécule de tannin, il ne faut qu'une demi molécule d'émétique. Ce sont les proportions pratiques qu'il convient d'observer pour la fabrication des laques. Un excès notable d'émétique ou de l'un de ses substituts causerait, en présence d'hydrate d'alumine (1), un accident fort désagréable, la laque restant en partie en suspension, ce qui rend le filtrage difficile, sinon impossible.

Des sels d'autres métaux que ceux de l'antimoine peuvent jouer le même rôle que ceux-ci à l'égard du tannin. De fait, avant que l'on n'usât de l'antimoine, on employait dans le même but les sels de plomb et de zinc ; aujourd'hui, ils sont à peu près abandonnés, car les produits qu'ils donnent sont loin de pouvoir concourir pour la beauté et l'éclat, avec ceux du mordançage stibié. Dans certains cas cependant, on fixe le tannin, soit au fer, sulfate ou sels ferriques, soit à l'étain, sel d'étain ou chlorure stannique. Le fer s'emploie pour les nuances bleues très nourries, l'étain surtout pour les rouges, les roses et les jaunes. Les résultats obtenus avec les sels d'étain sont souvent meilleurs, au point de vue du brillant, mais toujours inférieurs, comme solidité, à ceux que donne l'émétique, toutes autres conditions égales d'ailleurs.

Pour la préparation des laques, le fixage au fer ne paraît pas avantageux ; au contraire, on peut faire d'heureuses applications du fixage à l'étain, notamment pour produire des tons roses vifs. Dans ce cas, le substratum de la laque doit contenir un réactif capable de décomposer entièrement le sel d'étain. Les carbonates de baryum ou de calcium remplissent très bien cet office, surtout lorsqu'on les emploie en excès ; mais cet excès peut devenir nuisible, quand la couleur employée est très sensible aux alcalis, et dans de pareils cas, c'est encore à l'hydrate d'alumine qu'il faut recourir. Le fixage se fait à froid ; lorsqu'on reconnaît à l'essai du bain, que l'étain est insolubilisé sur le fond de carbonate alcalino-terreux, on lave pour se débarrasser des chlorures de calcium ou de baryum, dont la présence serait fort gênante dans les opérations suivantes, puis on ajoute la solution de matière colorante, et enfin la solution de tannin et d'acétate de sodium.

En dehors du tannin, on connaît nombre d'acides organiques ou minéraux capables de former des laques avec les matières colorantes basiques. Parmi eux, nous citerons entre autres : presque tous les acides aromatiques, les acides gras insolubles dans l'eau, l'acide phosphorique et les acides de l'arsenic et de l'antimoine. D'une façon générale, pour obtenir une précipitation assez complète, autant d'ailleurs que pour amener ces acides en solution, on les emploie toujours sous forme de sels alcalins neutres. Les conditions de formation des laques sont ici des plus simples : ce sont celles d'une double décomposition entre deux sels ordinaires.

Les plus intéressants de ces acides sont le phosphorique, l'arsénique et l'arsénieux, le méta-antimonique, ou plutôt leurs sels. Les laques phosphoriques et antimoniques réussissent bien sur fonds d'amidon ; les laques arsénicales mieux sur l'hydrate d'alumine. Dans ce dernier cas, on forme directement l'arsenite d'alumine par double décomposition. Les laques obtenues sont fort belles ; mais leur teneur en arsenic limite leurs applications.

Les laques phosphoriques correspondantes s'obtiennent de la même manière ; malheureusement, elles sont loin d'être aussi belles que celles arsenicales. Comme celles-ci, d'ailleurs, elles sont d'une désastreuse sensibilité à la lumière. Le peu de solidité de ces laques doit sans doute être attribué à la faiblesse des liens qui unissent chimiquement la matière colorante et le mordant. En admettant que l'arsénite et le phosphate d'alumine qui constituent le fond de ces laques, soient constitués sur le modèle des sels alcalins correspondants, Na^2HAsO^3 et Na^2HPO^4, nous pouvons nous les représenter par les schémas :

$$\begin{array}{ll} Al = AsO^3H \\ \Big| \quad \Big| \; AsO^3H \\ Al = AsO^3H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{ll} Al = PO^4H \\ \Big| \quad \Big| \; PO^4H \\ Al = PO^4H \end{array}$$

Si l'on emploie, aux lieu et place de ces sels acides, les sels neutres correspondants :

$$\begin{array}{l} Al \equiv AsO^3 \\ | \\ Al \equiv AsO^3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Al \equiv PO^4 \\ | \\ Al \equiv PO^4 \end{array}$$

Les nuances obtenues sont encore moins solides et moins belles, ce qui s'explique en considérant que les premiers sels contiennent encore de l'hydrogène remplaçable par des bases, alors que les derniers sont des sels neutres incapables de décomposer le sel colorant et de se substituer à son acide pour former des laques véritables.

Parmi les acides organiques, on n'en a trouvé aucun jusqu'ici qui pût rivaliser avec le

(1) On peut dire en général que toutes les laques de matières colorantes basiques sont à fond d'alumine, ou d'une substance contenant de l'hydrate d'alumine.

tannin pour la fixation des couleurs en teinture et impression, aucun d'après mes essais, qui fournit des laques aussi résistantes au savon que les laques tanniques ou antimonio-tanniques. Mais pour la fabrication des laques, deux notamment, l'acide benzoïque et l'acide phtalique, méritent une certaine attention : ils engendrent sur fond d'amidon des laques assez belles et dont les nuances ne s'obtiennent pas toutes avec le tannin : leur solidité est supérieure à ce qu'on eût attendu, quoique moindre que celle des laques tanniques.

Les laques à base d'acides gras offrent de l'intérêt autant comme laques isolées que pour la teinture ; elles ne sont pas applicables à l'impression des indiennes. Comme on n'emploie que des acides gras, stéarique ou palmitique, insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre à l'état de sels alcalins, c'est-à-dire de savons neutres. Une solution de savon neutre ne précipite isolément qu'un petit nombre de couleurs basiques ; mais en présence d'hydrate, de phosphate ou d'arseniate d'alumine, la formation de laque est toujours complète et les produits obtenus sont fort beaux, surtout sur fonds de phosphate ou d'arséniate. En raison de la faible affinité des acides gras supérieurs pour les bases colorantes, on ne peut s'attendre à une grande solidité des laques formées, et de fait, celles-ci sont inférieures à ce point de vue aux laques tanniques.

Les laques à base d'acides gras peuvent également être produites sur d'autres fonds de la manière suivante : la matière colorante est dissoute dans la solution de savon ; on délaie la substance de fond dans la liqueur, et on déplace ou précipite la matière colorante par addition de sel d'étain, de chlorure de baryum ou de calcium. Les nuances obtenues ainsi sont aussi très belles, quoique différentes de celles que fournit le premier procédé. Cette méthode s'applique d'ailleurs à la teinture, notamment en fuchsine, safranine, ou violet methylé. La fibre est d'abord passée plusieurs fois en bain de savon puis, pour rose, en sel d'étain, pour violet, en chlorure de calcium, et rincée. On teint en général aussitôt après, mais on donne plus de solidité à la nuance en passant la partie, après rinçage, dans un bain faible de tannin. De toute façon, les nuances ainsi produites n'ont pour elles que leur fraîcheur, car elles ne résistent ni au savon, ni à la lumière, et déchargent beaucoup.

Il me reste à mentionner une classe d'acides qui se prêtent fort bien à la préparation des laques, quoique jusqu'ici on n'en ait fait pour ainsi dire aucune application ; je veux parler des acides colorants eux-mêmes, sous forme de leurs sels alcalins, c'est-à-dire des matières colorantes acides.

On sait que les couleurs acides forment avec les couleurs basiques des sels insolubles, c'est-à-dire des laques véritables et, dans cet ordre d'idées, Rawson a recommandé, par exemple, de titrer le jaune de naphtol (sel de sodium de l'acide dinitronaphtol et sulfonique), au moyen d'une solution connue de bleu Nil (couleur basique dérivée du diphényle naphthyleméthane) La précipitation est complète, la fin de la réaction facile à saisir et le procédé donne des résultats très acceptables.

Le fait est général : toute couleur acide est capable de précipiter totalement, dans des conditions convenables, une couleur basique quelconque, et les expériences que j'ai faites jusqu'ici ne permettent pas de douter qu'un grand nombre de combinaisons ainsi possibles, dont le nombre à vrai dire est presque illimité, pourront trouver d'heureuses applications dans la fabrication des laques colorées.

(A suivre). M. Gerber.

Le mémoire de M. C. O. Weber, dont nous apprécions à sa juste valeur la conscience expérimentale, et les vues très intéressantes sur la formation des laques et sur la théorie de la teinture, nous suggère deux critiques que nous exposerons brièvement.

La première a trait à la méthode dont se sert l'auteur pour déterminer les quantités de tannin fixées par une matière colorante basique. La seconde s'adresse aux conclusions qu'il tire de la connaissance de ces quantités, en les envisageant comme les proportions fixes des combinaisons chimiques définies entre le tannin et les matières colorantes basiques.

L'auteur, à ce qui ressort du tableau dans lequel il groupe ses résultats et les observations dont il l'accompagne, a appliqué sa méthode d'analyse indifféremment à des matières colorantes pures et à des couleurs plus ou moins chargées. Lui-même signale, parmi les charges les plus usitées pour les couleurs basiques, diverses substances, entre autres le sucre et la dextrine (1), que le permanganate oxyde avec autant de facilité que le tannin. Ces substances réductrices se retrouveront, en partie au moins, avec le tannin non insolubilisé, dans la liqueur filtrée du précipité de laque. Leur présence faussera nécessairement le titrage de l'excès de tannin, et par suite le calcul de la proportion de tannin retenue par la matière colorante, déduite par différence.

---

(1) Des couleurs ainsi chargées sont souvent très bien cristallisées, et offrent toutes les apparences d'un produit pur.

Il se pourrait à la vérité que la laque tannique retînt mécaniquement une partie de ces substances ; mais il est plus qu'improbable *a priori* qu'elle la retienne en totalité.

Il serait indispensable d'écarter cette cause d'erreur, pour que les résultats analytiques fournis par la méthode décrite par M C.O. Weber méritent entière créance, et puissent servir de base à des conclusions pratiques sérieuses. Sans doute on y arriverait en précipitant deux ou plusieurs fois la matière colorante par le sel marin, qui déplace toutes les couleurs basiques de leurs solutions et dont la présence en si petite quantité ne pourrait gêner le titrage au permanganate.

En ce qui concerne la conclusion que l'auteur tire de ses expériences, à savoir : « qu'à deux exceptions près, toutes les couleurs basiques fixent, pour former une laque (c'est-à-dire sel) tannique, 2 molécules de tannin », conclusion qui tend à attribuer aux tannates des couleurs basiques une forme de combinaison spéciale, différente des sels formés par ces bases avec d'autres acides monobasiques, on ne peut l'accepter: elle va bien au delà du fait.

Dans la première partie de son travail, l'auteur nous montre qu'en ajoutant peu à peu du tannin à une solution de matière colorante, la laque formée dans ces conditions, c'est-à-dire en présence d'un excès de sel colorant, contient toujours moins d'une molécule de tannin (environ 1/2 molécule en moyenne), pour une molécule de base colorante.

Par la suite, ayant renversé les proportions et les conditions de la précipitation, il reconnaît que la laque formée en versant la matière colorante dans un excès de tannin, contient toujours plus d'une molécule (environ deux molécules) de tannin pour une molécule de base colorante.

Entre ces deux faits, contradictoires en apparence, quel est l'argument qui a décidé Weber à considérer les laques à deux molécules de tannin comme étant les tannates véritables, les sels normaux des couleurs basiques et de l'acide tannique ? Sur quelle expérience s'appuie-t-il pour conclure à l'union chimique en proportions non invraisemblables, il est vrai, mais au moins insolites ?

Loin d'étayer cette manière de voir, les propriétés des laques tanniques serviraient plutôt à la combattre !

A plusieurs reprises, l'auteur attire notre attention sur la propriété de ces laques d'attirer et de fixer, par *attraction superficielle*, de grandes quantités de couleur basique. Il explique ainsi la composition des laques à excès de matière colorante.

Cette même propriété ne permet-elle pas d'expliquer ou, pour mieux dire, ne commande-t-elle pas la formation de laques à excès de tannin dans certaines conditions favorables, celles mêmes où s'est placé Weber dans ses expériences ?

Pourquoi admettre des laques à excès de couleur libre, et ne pas admettre des laques à excès de tannin libre ?

Il faudrait, pour que ces dernières ne se formassent pas dans les conditions décrites, qu'il existât une différence bien tranchée entre l'attraction superficielle de ces laques à l'égard des tannins d'une part, et à l'égard de la matière colorante de l'autre.

Or, aucun fait connu n'autorise cette hypothèse.

Les fibres végétales par exemple, développent une attraction élective pour le tannin, aussi marquée, plus marquée en général, que pour les couleurs basiques. Cette attraction est à la fois un phénomène capillaire, et surtout un phénomène de véritable dissolution d'un corps solide par un autre corps solide, interprétation confirmée par l'analogie entre les lois qui régissent cette attraction, et celles auxquelles obéissent les dissolutions. Elle n'est pas limitée, comme on le croit en général, aux matières colorantes qui, à ce point de vue, n'ont d'autre propriété spéciale que celle de manifester aux yeux leur présence par la coloration du substratum. Elle est commune à un grand nombre de substances inorganiques ou organiques, de fonctions chimiques variées, et paraît surtout développée dans les substances à poids moléculaire assez élevé, ce qui est le cas des couleurs artificielles basiques. C'est aussi le cas du tannin.

Il résulte de ces observations qu'il est non seulement possible, mais plus que probable, que les laques obtenues par Weber, contenant pour 1 molécule de base colorante entre 1 et 2 molécules au plus de tannin, ne sont autres que les sels normaux retenant, par *attraction superficielle*, un excès de tannin.

J'ai eu autrefois entre les mains un tannate de para-rosaniline, obtenu en mélangeant les solutions alcooliques de la base colorante et du tannin en proportion moléculaire, sel nettement cristallin, et présentant tous les caractères d'une espèce chimique définie. Je ne l'ai pas analysé, mais, d'après son mode de formation, il devait renfermer 1 molécule d'acide tannique pour 1 molécule de rosaniline.

J'ajouterai que la difficulté d'obtenir un tannate de formule constante, en mélangeant les solutions aqueuses de fuchsine, par exemple avec du tannin ou un tannate alcalin, n'a rien de particulier aux matières colorantes basiques. Le même fait s'observe avec d'autres bases, entre autres, avec les alcaloïdes naturels. Ainsi l'on sait qu'il est difficile, sinon impossible, d'obtenir un tannate de quinine bien défini. M. G.

LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Sur le traitement des gaz résiduels dans le procédé Chance-Claus pour la récupération du soufre

Par **M. J. W. Kynaston**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, tome XII, 1893.)

Le procédé Chance-Claus consiste, comme on sait, à traiter par un courant d'acide carbonique, les résidus de la fabrication de la soude délayés dans l'eau. Le mélange absorbe l'acide carbonique pour fournir en premier lieu une solution de sulfhydrate de calcium qui, par l'action ultérieure du gaz carbonique, se décompose, avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré et formation de carbonate de chaux. L'hydrogène sulfuré dégagé est mélangé avec l'azote provenant de l'air admis dans les fours à chaux. Pendant la première phase de la carbonatation, c'est-à-dire pendant la formation du sulfhydrate de calcium, le mélange d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré amené d'un vase précédent est si complètement absorbé, que le gaz qui se dégage est constitué par de l'azote ne contenant qu'une quantité minime d'hydrogène sulfuré. Mais quelque minime qu'elle soit, cette quantité d'hydrogène sulfuré doit être détruite, avant qu'on puisse laisser échapper les gaz inertes dans l'atmosphère ambiante. C'est là la première difficulté qu'il s'agit de surmonter.

Le courant principal d'hydrogène sulfuré, qui contient en volume de 35 à 40 pour 100 de H^2S, est amené dans un gazomètre d'où un courant régulier et constant de ce gaz se rend dans le four Claus, et est mélangé, à l'entrée de celui-ci, avec de l'air en quantité suffisante pour brûler l'hydrogène en eau, et mettre en liberté le soufre. Une proportion considérable du soufre mis en liberté est recueillie, dans le fourneau même, à l'aide d'un dispositif très simple. Le restant du soufre est entraîné, à l'état de vapeurs, par les gaz, et est déposé dans une série de chambres que ceux-ci traversent en se refroidissant graduellement. Les gaz qui sortent de la dernière chambre sont formés principalement par l'azote, mais ils contiennent aussi de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau résultant de la réaction, et quelques autres gaz, en petites quantités. On voit que les gaz résiduels sont d'une nature très délétère, grâce au fait que la réaction dans le four Claus est incomplète, et laisse inattaquée une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. Ce fait constitue la deuxième difficulté inhérente au procédé Chance-Claus.

Il en existe encore une troisième qui rend le procédé imparfait. Une énorme quantité de carbonate de chaux impur doit être rejetée comme résidu final de l'opération, et il faut avoir un terrain spécial pour y déposer ce produit encombrant. Bien que quelques tentatives aient été faites dans le but de l'utiliser, par exemple dans la fabrication du ciment; jusqu'à présent, on n'a réussi à tirer quelque parti que de quantités minimes de ce carbonate impur. Cependant, dans le présent Mémoire, nous laisserons de côté cette troisième difficulté et nous ne nous occuperons que des gaz résiduels.

Le procédé primitif adopté dans plusieurs usines comprenait deux opérations : l'une avait pour but de séparer la petite quantité d'hydrogène sulfuré entraîné par les gaz inertes; l'autre cherchait à éliminer l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux des gaz sortant des chambres. Dans le premier cas, où on n'avait affaire qu'à l'hydrogène sulfuré seul, on a adopté les scrubbers ou purificateurs ordinaires, contenant des couches d'oxyde ferrique, tels qu'ils sont employés dans les usines à gaz. Si les scrubbers sont assez spacieux et sont maintenus en bon ordre, on arrive à éliminer presque jusqu'à la dernière trace de H^2S. Dans le second cas, où il s'agissait de traiter d'énormes quantités de gaz résiduels contenant, comme je l'ai dit plus haut, de l'hydrogène sulfuré, de l'anhydride sulfureux, de la vapeur de soufre et de la vapeur d'eau, on a eu recours aux scrubbers remplis de chaux éteinte. La chaux ne contenait que la quantité d'eau suffisante pour lui donner une certaine cohésion, et était additionnée de sciure de bois, pour augmenter sa porosité. Ces scrubbers, comme les premiers, étaient assez efficaces, tant qu'ils étaient maintenus en bon état. Mais, dans tous les deux cas, ce maintien présentait de très grosses difficultés. La nécessité de vider et de remplir de nouveau les scrubbers à très courts intervalles, le coût très considérable de la main-d'œuvre et des matériaux, et le fait que les produits obtenus, non seulement n'avaient aucune valeur, mais encore constituaient un résidu très encombrant, toutes ces raisons et d'autres de moindre importance, ont forcé les fabricants à abandonner les deux méthodes de traitement. Mais il a fallu trouver une solution de ce problème, vu qu'il était absolument impossible de laisser échapper dans l'atmosphère ambiante des gaz aussi délétères.

Les moyens adoptés pour parer à cette difficulté ne sont pas uniformes.

Dans quelques usines, les gaz inertes qui sortent des carbonateurs pendant la première phase de l'opération, c'est-à-dire pendant la formation du sulfhydrate de calcium et la carbonatation de la chaux libre, au lieu d'être évacués directement dehors, sont envoyés dans le gazomètre en même temps que le gaz riche en H^2S. De cette manière, le volume de gaz à traiter dans le four Claus est augmenté de moitié, et sa teneur en H^2S diminue en conséquence. Ce système me semble très peu satisfaisant.

S'il faut choisir entre deux maux, le moindre ne consiste sûrement pas à sacrifier ce qui m'a toujours paru un des plus grands avantages de l'invention de Chance, c'est-à-dire la production d'un gaz très riche en hydrogène sulfuré au moyen de l'acide carbonique des fours à chaux forcément beaucoup plus dilué.

D'après la théorie, qui s'est trouvée vérifiée dans la pratique, plus de la moitié de l'azote introduit dans les carbonateurs avec les gaz des fours à chaux, doit être éliminée dans la première phase de l'opération. La réaction est celle-ci :

$$2\,CaS + H^2O + \underbrace{(CO^2 + x\,Az)}_{\text{Gaz des fours à chaux}} = Ca\,CO^3 + Ca\,H^2S^2 + x\,Az$$

Dans cette phase, l'azote introduit sort presque exempt d'autres gaz.

Dans la seconde phase :

$$CaH^2S^2 + CO^2 + x\,Az + H^2O = Ca\,CO^3 + 2\,H^2S + x\,Az$$

l'azote doit nécessairement se dégager accompagné d'hydrogène sulfuré.

Mais, à côté de ces deux réactions, il en existe une troisième, celle qui porte sur les 7 à 8 pour 100 de CaO qui se trouvent toujours dans les produits résiduels. Cette réaction

$$Ca\,O + CO^2 + x\,Az = Ca\,CO^3 + x\,Az$$

doit encore augmenter dans une certaine proportion le volume de l'azote éliminé dans la première phase à l'état presque pur. On peut donc dire avec certitude que 60 pour 100 environ de l'azote devraient être éliminés à la sortie des carbonateurs. La quantité d'hydrogène sulfuré entraîné par ce gaz inerte, est véritablement insignifiante en comparaison de celle contenue dans le gaz à la sortie des chambres de refroidissement, si toutefois on a le soin d'ouvrir et de fermer les valves au moment voulu.

Au moment où le gaz sulfhydrogéné est susceptible de brûler avec une flamme, il contient en volume 25 à 26 pour 100 de H^2S, et l'essai grossier pratiqué par l'ouvrier consiste à lancer de temps à autre un jet de ce gaz dans un bec Bunsen placé à côté d'un autre bec brûlant du gaz de houille.

Dès que le gaz sulfhydrogéné diminue de force, il cesse de brûler; quand la flamme réapparaît d'une façon intermittente, c'est un signe que l'hydrogène sulfuré commence de nouveau à se dégager. Le changement est facile à observer, et l'ouverture et la fermeture des valves respectives envoient les gaz dans la direction voulue. Mais il paraît qu'il est impossible d'éviter le passage d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré dans les gaz dits inertes, et, comme la moindre quantité d'hydrogène sulfuré ne peut pas être tolérée, il devient impérieux d'en débarrasser ces gaz. Avant d'exposer mes idées sur le traitement de ces derniers, je voudrais développer quelques considérations sur celui des gaz qui s'échappent des chambres de refroidissement après le dépôt de la totalité du soufre recouvrable.

Dans les usines où on laisse échapper les gaz inertes séparément, ceux-ci renferment environ 50 pour 100 de l'azote atmosphérique admis avec l'air dans les fours à chaux, la totalité de l'azote de l'air introduit dans le four Claus pour brûler l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré, la vapeur d'eau résultant de cette combustion, du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux, soufre dont la quantité s'élève à 13 grains (0 gr. 8424) par pied cube, de la vapeur de soufre et de petites quantités d'oxygène et d'oxyde de carbone. Le volume de ces gaz est énorme. Aux usines où j'ai fait mes expériences, et qui produisaient 60 tonnes de soufre par semaine, il sortait de la cheminée 1,270,000 pieds cubes (43,535 mètres cubes) de gaz par 24 heures. Ce gaz entraînait, à l'état d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux, 2,358 livres de soufre par 24 heures, ce qui fait plus de 6 tonnes par semaine. En d'autres termes, sur la totalité de soufre envoyé dans le four Claus à l'état d'hydrogène sulfuré, 10 pour 100 restent dans les gaz inertes, et cette perte constitue un défaut très sérieux du procédé.

Bien que la quantité de soufre emporté par les gaz soit assez considérable, il est évident que si ce soufre était totalement oxydé en SO^2 et éliminé par la cheminée, la contamination de l'atmosphère d'un district manufacturier ne s'en serait pas notablement accrue. L'émanation d'anhydride sulfureux d'une grande fabrique de soufre ne dépasserait pas la quantité de SO^2 résultant de la combustion de 300 tonnes de houille contenant 2 pour 100 de soufre par semaine. Comme les gaz dégagés dans le procédé Claus contiennent autant d'hydrogène

sulfuré que d'anhydride sulfureux, et il est impossible de les laisser s'échapper avant de les avoir épurés. C'est pour se conformer aux *Alcali Acts* (Lois sur la fabrication des alcalis) que les fabricants ont cherché à adopter « les moyens les plus pratiques » pour parer à cet inconvénient.

Le moyen le plus simple consiste à brûler l'hydrogène sulfuré, en chauffant les gaz avec une quantité suffisante d'air pour obtenir la totalité du soufre à l'état d'anhydride sulfureux. La combustion de l'hydrogène sulfuré ne présente pas de difficulté, bien qu'elle exige une dépense considérable de combustible. Le four employé dans mon district appartient à la classe des « fours ouverts, » dans lesquels la flamme passe d'abord sur le foyer, et de là se rend dans une série de conduites situées au dessous du foyer. Les gaz résiduels de la fabrique de soufre sont amenés dans une conduite aménagée dans la maçonnerie du four, et se mêlent aux gaz brûlants du foyer. La combustion de l'hydrogène sulfuré est tellement complète, que pas une trace de ce composé ne peut être décelée dans les gaz à leur sortie.

Un autre procédé pour effectuer la combustion de l'hydrogène sulfuré et mettre le soufre en liberté a été breveté par le professeur C.-W. Heaton. Son four se compose d'une chambre de combustion traversée d'avant en arrière et d'arrière en avant par une série de tuyaux par lesquels passent les gaz à traiter, préalablement mélangés d'une quantité suffisante d'air. M. Heaton appelle son arrangement un « four Claus supplémentaire, » mais il n'a aucune ressemblance avec celui-ci, et l'opération qui s'y fait n'offre aucune analogie avec celle qui est effectuée par le four Claus. Ce système a été adopté par l'Oldbury Company, et on m'assure qu'il donne de très bons résultats. Je ne doute pas qu'il soit possible de brûler complètement l'hydrogène sulfuré dans un appareil ainsi construit, mais je ne vois pas trop quel est l'avantage qu'il possède sur le simple four que j'ai décrit plus haut.

Après avoir été débarrassés, par l'un ou l'autre des systèmes décrits, de l'hydrogène sulfuré, les gaz résiduels sont, dans quelques usines, soumis à un traitement ultérieur dans le but d'en éliminer l'anhydride sulfureux. Dans tous les procédés adoptés, les produits obtenus dans ce traitement, ou bien sont dépourvus de toute valeur commerciale, ou bien ont une valeur qui est hors de toute proportion avec les frais de manipulation.

Un de ces procédés consiste à amener les gaz dans une tour construite sur le plan proposé par Franke pour la fabrication du bisulfite de chaux à l'usage des fabriques de pulpe de bois.

La tour ressemble à celle employée pour la condensation de l'acide chlorhydrique, mais au lieu de coke, elle est remplie de blocs de pierre à chaux. Un courant d'eau descend la tour pour se rencontrer avec le courant ascendant de gaz, et s'écoule du bas de la tour sous forme d'une solution de bisulfite de chaux tellement faible, qu'elle n'a aucune valeur commerciale. Dans le procédé Franke, dans lequel on emploie les gaz résultant de la combustion des pyrites, la solution de bisulfite de chaux obtenue marque 6 à 8° Twaddle, ce qui est suffisant pour désintégrer et blanchir le bois destiné à la fabrication du papier; mais avec les gaz du four Claus, la solution de bisulfite de chaux ne marque pas plus de 1 ou 2° Tw.

L'autre procédé pour enlever l'anhydride sulfureux aux gaz résiduels me semble être le plus extravagant et le moins pratique qui ait jamais été conçu. Il consiste à faire passer les gaz inertes dans des chambres de plomb pour transformer en acide sulfurique l'anhydride sulfureux qu'ils contiennent. Si l'on tient compte de l'énorme volume de gaz à traiter, on peut se faire une idée de la difficulté qu'offre ce traitement. En prenant pour base de mon calcul l'usine mentionnée plus haut qui produit 60 tonnes de soufre par semaine, le volume de gaz résiduel à traiter s'élève à 1,270,000 pieds cubes par 24 heures. Après avoir passé par le four à combustion, ce volume se trouve considérablement augmenté par les gaz du four. Cette augmentation est d'environ 76 pour 100. Les 1,270,000 pieds cubes de gaz résiduels deviennent donc, après la destruction de l'hydrogène sulfuré, 2,235,000 pieds cubes par 24 heures. Abstraction faite de la vapeur d'eau, la composition approximative de ces gaz est représentée par le tableau suivant :

	Pour 100 en volume	
Anhydride sulfureux	1.18	1.26
Anhydride carbonique	5.02	4.44
Oxygène	4.20	6.60
Azote	87.60	87.70
	100.00	100.00

Les gaz résultant de la combustion des pyrites ont la composition suivante :

Anhydride sulfureux	9.00
Oxygène	10.00
Azote	81.00
	100.00

En comparant ces deux tableaux, il est facile de voir que la transformation en acide

sulfurique de l'anhydride sulfureux des gaz résiduels par le procédé ordinaire dit des chambres de plomb, est un problème très difficile à résoudre.

Même en admettant qu'il soit possible d'obtenir un courant continu de gaz de composition constante, il est évident que pour arriver à traiter dans le même espace de temps le poids de soufre égal à celui contenu dans les gaz de pyrites, ou bien les chambres de plomb doivent être huit fois plus grandes, ou bien il faut faire passer les gaz huit fois plus rapidement à travers les chambres. En ma qualité de vieux fabricant d'acide sulfurique, je puis affirmer que les deux voies seraient également impraticables. Mais le fait est que la suspension fréquente du courant de gaz, grâce à des causes temporaires de différente nature, l'arrêt complet du travail du four Chance-Claus pendant au moins 12 heures par semaine, et la composition très irrégulière des gaz, semblent rendre impossible tout contrôle des réactions par lesquelles se produit l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

En ce qui concerne la composition des gaz, il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau suivant pour se rendre compte jusqu'à quel point elle est irrégulière.

GAZ SORTANT DES FOURS DE COMBUSTION

Nos	SO^2 PAR PIED CUBE (GRAINS)	Nos	SO^2 PAR PIED CUBE (GRAINS)
1	13 90	10	17.37
2	14.00	11	18.59
3	13.80	12	15.35
4	17.08	13	14.20
5	15.91	14	14.84
6	20.00	15	15.53
7	23.56	16	15.53
8	11.90	17	18.60
9	16.84		

Jusqu'ici, j'ai supposé que les gaz résiduels sortant des chambres de refroidissement, sont traités en vue de produire de l'acide sulfurique, comme je viens de le décrire, et que les gaz inertes sortant des carbonateurs, sont épurés par une autre méthode. Si ces gaz inertes ne sont pas évacués séparément, comme à mon avis ils devraient l'être, ou s'ils sont amenés ultérieurement dans le four à combustion, en même temps que les gaz résiduels, le volume total des gaz à traiter par le procédé décrit plus haut augmente de 50 p. 100, et les difficultés que j'ai signalées augmentent en conséquence. Néanmoins, je suis convaincu que pour obtenir des résultats satisfaisants au point de vue commercial, il faut arriver à traiter en une seule opération les gaz inertes venant des carbonateurs, et les gaz résiduels sortant des chambres.

Les procédés basés sur la combustion de l'hydrogène sulfuré en anhydride sulfureux n'ont sans doute été adoptés, malgré leurs défauts, que parce qu'ils permettent de détruire facilement l'hydrogène sulfuré.

La destruction de ce gaz étant une nécessité absolue pour les fabricants, il se peut que ceux-ci continuent d'employer une méthode qui les délivre de leur préoccupation dominante. S'il en est ainsi, je me permets de proposer une modification à la méthode adoptée pour le traitement des gaz sulfureux très dilués.

Au lieu de faire passer ces gaz dans les chambres de plomb et de déranger ainsi toute la fabrication de l'acide sulfurique, je propose de les faire passer directement du four à combustion (dans le conduit duquel on peut faire décomposer une petite quantité d'azotate de soude) d'abord à travers une tour de Glover dans laquelle on fait arriver une quantité limitée d'acide sulfurique nitrosé, ensuite à travers une série de conduits de plomb de capacité suffisante pour assurer le refroidissement des gaz, et finalement à travers une tour de Gay-Lussac pour absorber les gaz azoteux mis en liberté et la vapeur d'acide sulfurique. Je crois que de cette manière, la majeure partie de l'anhydride sulfureux serait arrêtée et convertie en acide sulfurique, et je ne vois pas pourquoi ce procédé ne réussirait pas. On peut tenir pour certain qu'on n'éprouverait aucune difficulté à faire passer le volume de gaz à traiter à travers une tour de Glover et une tour de Gay-Lussac. Dans la fabrique d'acide sulfurique à laquelle je suis attaché, le volume des gaz qui passent d'une série de chambres de plomb dans une tour de Gay-Lussac s'élève à 1,780,000 pieds cubes par 24 heures, et avec ce volume, la valve reste plus qu'à moitié close. Le volume des gaz résiduels à faire passer d'un four Chance-Claus est de 2,235,000 pieds cubes, c'est-à-dire de 25 pour 100 supérieur à celui des gaz des chambres de plomb. Si les gaz inertes, après avoir passé par le four de combustion, sont joints aux gaz résiduels, le volume total comportera environ 4,000,000 pieds cubes. Je crois qu'on peut

arriver facilement à faire passer même cette quantité de gaz, sans difficulté à travers l'appareil.

Mais une difficulté se présente ici du fait de la présence d'une trop grande quantité de vapeur d'eau dans les gaz. Les analyses que j'ai faites montrent une teneur d'environ 13 grains (0 gr. 872) d'eau par pied cube (0 m. c. 03428) de gaz. Si la totalité de l'anhydride sulfureux était transformée en acide sulfurique, et la totalité de la vapeur d'eau condensée, la concentration de l'acide sulfurique produit ne dépasserait pas 126° Tw., et comme une partie de l'anhydride sulfureux échapperait nécessairement à la condensation, l'acide obtenu ne marquerait pas plus de 126° Tw. Mais la densité de l'acide à amener dans la tour de Gay-Lussac ne doit pas être inférieure à 150° Tw., et, par conséquent, il faut éliminer d'une manière ou de l'autre l'excédent d'eau. Si la situation de l'usine où se fait la récupération du soufre est telle que l'acide étendu sortant de la tour de Glover peut être amené dans le local pour la décomposition du sel, la chose s'arrange facilement. Mais, dans la plupart des cas, le transport de l'acide faible entraînerait à des dépenses trop considérables. De plus, il serait peut-être désirable que l'usine de récupération du soufre fût indépendante de la fabrication du sulfate de soude, attendu que, dans nombre de cas, les soudières ne fabriquent pas elles-mêmes le sulfate de soude.

Pour éliminer l'eau des gaz résiduels, deux méthodes se présentent. La première consiste à laisser suffisamment refroidir les gaz résiduels pour provoquer la condensation d'une portion de l'eau avant de les faire passer dans le four de combustion. Il faut éliminer environ quatre grains d'eau par pied cube pour arriver à la concentration voulue. Cette méthode permet de recouvrer en même temps une certaine quantité de soufre fourni en partie par la condensation de la vapeur de soufre, en partie par la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux.

La seconde méthode consiste à faire passer les gaz résiduels humides dans le four de combustion, ensuite dans la tour de Glover, et de les concentrer par ébullition avant de les amener dans la tour de Gay-Lussac. A tout prendre, je crois que la seconde méthode est la meilleure. Les réactions dans la tour de Glover seraient certainement favorisées par la présence d'un excédent d'eau. La quantité d'eau à chasser, pour une usine qui produit 60 tonnes de soufre par semaine, serait de 36 tonnes par semaine, ou d'environ 6 tonnes par jour. L'économie de cette opération serait la suivante :

10 tonnes de charbon, 50 s. (62 fr. 50) ; salaire de deux ouvriers, 60 s. (75 fr.) ; perte de nitre, 10 cwt. (500 kilos), 5 l. (125 fr.). Frais totaux, 10 l. 10 s. (262 fr. 50). Comme produit on aurait, en acide sulfurique, l'équivalent de 24 tonnes de sulfate de soude, lequel acide, à raison de 15 s. par tonne, produirait 18 livres (450 fr.). En déduisant les frais généraux, il reste encore quelque profit à retirer de cette opération.

Si je me suis arrêté longtemps à ces détails, c'est que la méthode dont je parle peut facilement être introduite dans les usines Chance-Claus telles qu'elles existent actuellement. Dans toutes les usines de ce district, il existe des appareils pour brûler l'hydrogène sulfuré en eau et anhydride sulfureux. Il ne s'agit donc que de s'arranger de façon à pouvoir traiter l'anhydride sulfureux dilué, qui constitue un danger pour la santé publique tant qu'il n'est pas condensé.

Je dois cependant dire que, ni cette méthode, ni aucune des autres méthodes qui ont pour base la transformation de l'hydrogène sulfuré et du soufre libre en anhydride sulfureux ne me satisfont. Le but que doit se proposer le chimiste industriel est de transformer une substance donnée de peu de valeur en un produit de valeur très supérieure ; ses efforts constants tendent à augmenter le rendement et à diminuer les frais de production. La transformation du soufre des pyrites en soufre libre d'une très grande pureté, dont la valeur est quatre fois aussi grande que celle du soufre ordinaire, est un exemple d'une opération rationnelle. L'obtention du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré est une phase très avancée de l'opération qui a pour but la mise en liberté du soufre élémentaire. Il semble donc tout à fait irrationnel, une fois arrivé là, de revenir sur ses pas, et de reconvertir l'hydrogène sulfuré en un produit de moindre valeur.

C'est pour cette raison que je me décide à exposer quelques idées sur le traitement des gaz résiduels, traitement qui a pour objet de tirer de ces gaz des produits qui ont une plus grande valeur que les substances qui les fournissent.

Comme je l'ai dit plus haut, le procédé primitif proposé par Chance-Claus pour épurer les gaz résiduels, consistait à faire passer ceux-ci dans des scrubbers chargés de chaux. Le produit retiré des scrubbers, mélange hétérogène en partie presque sec, en partie deliquescent, était considéré comme dépourvu de toute valeur. Il était composé de sulfite de chaux, de carbonate de chaux, de sulfure de calcium, de soufre libre, et de quelques autres substances.

A l'époque où ce procédé commençait à être abandonné, je me suis procuré une série

d'échantillons de ce produit à différentes phases de saturation, mais d'autres travaux pressants m'ont empêché d'en faire l'étude. Plus tard, j'ai analysé les divers échantillons, mais je n'en retiens qu'un seul. Ce produit était parfaitement saturé, c'est-à-dire que le passage continu des gaz résiduels le laissait inaltéré. Sa composition était la suivante :

Sulfite de chaux, ($CaSO^3 H^2O$)	60.00 p. 100
Soufre libre	22.59 —
Autres substances	11.41 —
	100.00 p. 100

Cette substance offrait pour moi un très grand intérêt, parce que, depuis quelques années, je consacrais beaucoup de travail à l'étude de la production à bon marché du bisulfite de chaux aussi concentré que possible, soit marquant 25° Tw. Par le procédé que j'ai breveté en 1884, on obtenait du bisulfite de chaux très pur marquant 22° Tw. Le procédé est très simple. Un lot de sulfite de chaux brut est partagé en deux portions. La première est finement moulue et délayée dans l'eau ; la seconde est traitée par de l'acide chlorhydrique en quantité exactement suffisante pour la decomposer, et l'anhydride sulfureux dégagé est amené dans la masse semi-liquide faite avec la première portion. Sous l'action de l'anhydride sulfureux, le sulfite de chaux se dissout et on obtient de cette matière une solution de bisulfite de chaux plus concentrée que par aucun autre procédé industriel. Le soufre libre n'est pas dissous par l'acide chlorhydrique. Il reste mélangé avec d'autres matières insolubles et, après dépôt et filtration, il peut être recouvré par fusion à la vapeur sous pression.

En étudiant de plus près la composition de ce mélange brut de sulfite de chaux et de soufre, l'idée m'est venue que, par un traitement approprié, il pourrait être transformé en hyposulfite de chaux. Celui-ci, par double décomposition avec le sulfate de soude, pourrait fournir de l'hyposulfite de soude. La quantité de soufre en présence, soit 22.59 p. 100, était plus que suffisante pour effectuer la transformation du sulfite de chaux en hyposulfite, suivant l'équation :

$$CaSO^2 + S = CaS_2O^3$$

transformation qui, pour les 57.40 p. 100 de sulfite de chaux contenus dans le produit brut, exige 15.30 p. 100 de soufre.

Mais avant d'aller plus loin dans l'étude de cette réaction, il fallait déterminer les conditions dans lesquelles se forme ce mélange brut de sulfite de chaux et de soufre, pour s'assurer si on pouvait compter sur des matériaux de composition constante. On a constaté que lorsqu'on faisait passer un courant de gaz résiduels sur de l'hydrate de chaux sec, l'hydrogène sulfuré, l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux étaient, d'abord, tous absorbés. Plus tard, quand la chaux devenait partiellement saturée, seul l'anhydride sulfureux était absorbé, les autres gaz passaient dans les purificateurs disposés à la suite du premier. Quand l'anhydride sulfureux cessait à son tour d'être absorbé, on se trouvait en présence d'une masse essentiellement composée de sulfite de chaux et de soufre libre, le sulfure de calcium et le carbonate de chaux formés en premier lieu ayant été décomposés par l'anhydride sulfureux. C'est à la réaction entre celui-ci et le sulfure de calcium qu'était due la formation de soufre libre. La production de cette masse composée principalement de sulfite de chaux et de soufre, est un fait constant dans le travail de l'épuration des gaz résiduels.

Ceci étant donné, j'ai préparé du sulfite de chaux à 94.30 p. 100 $CaSO^3 H^2O$, et après l'avoir additionné de la quantité théorique de soufre, je l'ai fait chauffer avec de l'eau. Il s'est formé de l'hyposulfite de chaux, mais après plusieurs heures de traitement, 20.78 p. 100 seulement du sulfite de chaux ont été convertis en hyposulfite. Le sulfite de chaux est très peu soluble dans l'eau, et pour cette raison, il ne s'empare que très difficilement du soufre. De plus, l'hyposulfite de chaux commence à se décomposer en solution, si la température s'élève au-dessus de 140° Fahr. (60° centigrades).

J'ai ensuite cherché à opérer la transformation du sulfite en hyposulfite, en ajoutant au mélange de sulfite de chaux et de soufre la quantité de sulfate de soude nécessaire pour obtenir de l'hyposulfite de soude, et faisant bouillir le tout pendant trois heures. Le résultat obtenu était meilleur, mais encore bien peu satisfaisant, la quantité de sulfite transformé en hyposulfite n'ayant pas dépassé 38.64 p. 100.

Dans une autre expérience, j'ai essayé de produire de l'hyposulfite en faisant bouillir pendant trois heures un mélange de sulfite de chaux, de soufre, et de carbonate de soude, en proportion théoriques, et cette fois, j'ai obtenu un excellent résultat. Le rendement en hyposulfite de soude était presque quantitatif ; il constituait 93.68 p. 100 en rendement théorique.

J'ai fait alors la même expérience avec un échantillon des matériaux provenant de la purification des gaz résiduels, matériaux dont voici la composition.

Sulfite de chaux	40.15
Carbonate de chaux	25.23
Sulfate de chaux	3.33
Chaux libre	1.51
Alumine et oxyde ferrique	0.55
Soufre libre	15.17
Sciure de bois	4.38
Matière minérale insoluble dans les acides	1.95
Eau combinée au sulfite de chaux	6.02
— à la chaux	0.49
Humidité (non déterminée)	1.22
	100.00

Le purificateur avait été chargé de rebuts provenant des fours à chaux, et la sciure de bois y avait été ajoutée pour rendre les matériaux poreux.

La quantité de soufre libre contenu dans ces matériaux était supérieure à la quantité théoriquement nécessaire (10.70 p. 100 S.) pour transformer les 40.15 p. 100 $CaSO^3$ en présence.

Ce produit a été réduit en une poudre fine et a été soumis à l'ébullition avec la quantité théorique de carbonate de soude et de l'eau en quantité suffisante. Au bout d'une heure d'ébullition, la décomposition a été complète, et le rendement théorique en hyposulfite de soude a été obtenu. Mais les cristaux présentaient une coloration brunâtre, et ceux de la liqueur-mère finale étaient tout à fait bruns, probablement grâce à l'action de la liqueur sur la sciure de bois.

J'ai fait encore une autre expérience avec des matériaux qui n'avaient pas été additionnés de sciure de bois. Ces matériaux étaient très humides et n'avaient pas servi assez longtemps pour être arrivés au terme de la saturation par le gaz sulfureux. Une portion de ces matériaux a été soumise à l'action des gaz résiduels Chance-Claus jusqu'à saturation complète par l'anhydride sulfureux. Le produit était toujours humide, et contenait une certaine quantité de thionate, probablement à l'état de trithionate de chaux CaS^3O^6.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

Sulfite de chaux	34.70
Thionate calculé en CaS^3O^6	10.80
Sulfate de chaux	4.47
Carbonate de chaux	7.08
Chaux non combinée	1.50
Soufre libre	13.15
Matière minérale insoluble dans les acides	2.60
Perte d'eau à 212° Fahr	18.20
Eau combinée, etc	7.42
	100.00

Le produit concassé a été lavé à l'eau, pour éliminer le thionate qui est aisément soluble, et ensuite soumis à l'ébullition avec une quantité de carbonate de soude suffisante pour décomposer le sulfite et le sulfate de chaux. La solution d'hyposulfite de soude obtenue était jaune, grâce à la présence d'un polysulfure. La formation de ce dernier était due à la présence de la petite quantité de chaux non-combinée qui a produit son équivalent de soude caustique, laquelle a, à son tour, dissous une certaine quantité de soufre. Pour détruire le polysulfure, on a fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution d'hyposulfite, jusqu'à ce qu'elle se soit décolorée. Convenablement évaporée, cette solution a fourni de grands cristaux incolores et clairs d'hyposulfite de soude. Le rendement était théorique, mais les acides dont la transformation a fourni le thionate de chaux ont été perdus pour l'opération, ce qui, avec le 3.90 pour 100 de soufre libre non utilisé, constitue une perte de 31.23 pour 100 de la totalité de soufre disponible pour la production de l'hyposulfite.

J'ai cherché à élucider les conditions dans lesquelles se forment les thionates. Ils peuvent facilement être éliminés par le lavage des matériaux, mais cette opération détermine une perte considérable de soufre disponible. S'ils ne sont pas éliminés, la solution d'hyposulfite se trouble, par suite du dépôt de soufre, lorsqu'elle est amenée à l'état de concentration nécessaire.

La différence la plus marquée entre la composition des deux sortes de matériaux qui ont servi pour mes expériences, consiste dans ce que les premiers, c'est-à-dire ceux qui étaient parfaitement saturés, et qui ne contenaient pas trace de thionates, étaient tout à fait secs, tandis que ceux qui renfermaient des thionates étaient humides, et contenaient 18 pour 100 d'eau non combinée. Quelques expériences avec des solutions de soude dans lesquelles des quantités notables de thionates ont été produites, semblaient aussi indiquer que la formation de ces sels était considérablement favorisée par la présence d'une grande quantité d'eau.

Pour éviter cet inconvénient, j'ai d'abord cherché à employer de la chaux non éteinte comme absorbant, mais sans résultat. Les gaz étaient partiellement séchés par la chaux, mais l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux n'étaient presque point absorbés. On a alors fait un mélange en parties égales de chaux vive grossièrement concassée et de chaux éteinte, de façon à former un hydrate sec, et on a fait passer les gaz à travers ce mélange. Au début, les composés sulfurés n'étaient pas absorbés, mais au bout d'un certain temps, l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux étaient tous les deux absorbés. Plus tard, le premier de ces gaz passait sans être absorbé, et seul l'anhydride sulfureux était retenu par ce mélange. On a continué à faire passer les gaz jusqu'à refus d'absorption de SO^2, et on a constaté à cette occasion qu'à mesure que la masse approchait de la saturation, la vapeur d'eau passait inabsorbée. La composition du produit ainsi obtenu était la suivante :

Sulfite de chaux	48.80
Hyposulfite de chaux, $Ca\,S^2\,O^3$	7.45
Sulfate de chaux	1.05
Carbonate de chaux	16.36
Chaux non combinée	3.96
Soufre libre	4.12
Matière insoluble dans les acides	0 16
Eau combinée au sulfite de chaux	7.32
Eau combinée au carbonate et au sulfate de chaux.	1.45
Perte d'eau à 212° F	8.80
	100.00

Le produit ne contenait pas trace de thionates, mais à sa place on a trouvé de l'hyposulfite de chaux, et on a observé que celui-ci se décomposait graduellement en sulfite de chaux et soufre. Dans l'espace de 7 jours, la quantité d'hyposulfite a été réduite de 19.76 à 7.45 pour 100, et la proportion de sulfite s'est accrue en conséquence. La quantité de soufre libre contenu dans ce produit est insuffisante pour transformer le sulfite en hyposulfite, et il est évident que, dans une expérience de cette sorte, les réactions qui ont lieu dans les purificateurs, et surtout les conditions de température, ne se trouvent pas exactement reproduites. Dans *tous* les échantillons de matériaux provenant des purificateurs, on a trouvé *plus* de soufre qu'il n'en fallait pour la conversion du sulfite en hyposulfite. Mais cette expérience démontre qu'en l'absence d'un excès d'eau, les thionates ne se forment pas et que, s'ils se forment dans les matériaux humides des purificateurs, ils se décomposent à mesure que la massse devient plus sèche, et s'échauffe par suite du passage de gaz chauds. La dessiccation de la masse pendant la dernière phase de l'opération s'explique par la transformation du carbonate en sulfite de chaux, qui s'assimile une molécule d'eau pour donner le composé $Ca\,SO^3\,H^2O$ parfaitement sec.

La fabrication de l'hyposulfite de soude à l'aide des gaz résiduels semble donc industriellement possible. En admettant que la quantité de soufre qui s'échappe actuellement avec les gaz résiduels s'élève, dans l'usine dont j'ai parlé, à 7 tonnes par semaine, ce qui est à peu près la vérité, et que ce soufre puisse être transformé intégralement en hyposulfite de soude, il fournirait 27 tonnes de ce sel. Mais il y aurait inévitablement quelque perte de soufre en raison de la difficulté qu'on éprouverait à maintenir la proportion voulue entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux, et aussi par suite de la conversion d'une certaine quantité de soufre en sulfates. Pour des raisons qui vont être détaillées plus loin, le sulfate de soude s'accumulera dans les liqueurs mères dans des proportions plus considérables que ne l'indiquent les analyses précédentes. Mais, par la concentration de la solution d'hyposulfite de soude, le sulfate de soude cristallise le premier et peut être retiré en totalité.

Le gaz sortant des chambres Chance-Claus contiennent du soufre dans la proportion d'environ 9 grains H^2S pour 7 grains SO^2 par pied cube, et il est nécessaire de maintenir cette proportion approximative. Le rendement en soufre dans le four Claus est indubitablement plus grand lorsque H^2S se trouve en excès que lorsque c'est SO^2 qui prédomine. Mais pour utiliser la totalité de ce soufre pour la production de l'hyposulfite, les proportions relatives d'hydrogène sulfuré et d'anhydride sulfureux doivent être modifiées avant que les gaz entrent dans les purificateurs. La réaction entre $Ca\,O$, H^2S et SO^2 qui favorise le plus la production subséquente d'hyposulfite est la suivante :

$$3\,CaO + 2H^2S + 4\,SO^2 = 3\,Ca\,SO^3 + 3S + 2\,H^2O$$

Cette réaction exige donc, pour chaque partie en poids d'hydrogène sulfuré, deux parties d'anhydride sulfureux. On réalisera ces proportions en aspirant, à l'aide d'un appareil Root, les deux cinquièmes du volume total des gaz de chambres, brûlant, dans un four spécial, l'hydrogène sulfuré en eau et anhydride sulfureux, et faisant passer ce gaz, en même temps que les trois autres cinquièmes, à travers une série de purificateurs. Cette opération n'offre pas de difficulté, mais elle peut exercer une influence légèrement préjudiciable sur la qualité du pro-

duit par le fait de l'oxydation d'une certaine quantité de sulfite en sulfate par l'oxygène libre admis dans le four. Je suppose que le passage des gaz inertes contenant une quantité minime d'hydrogène sulfuré n'offrira pas non plus de difficulté. L'analyse rapide des gaz à l'entrée et à la sortie des purificateurs, permettra de maintenir la proportion nécessaire d'anhydride sulfureux. Le carbonate de soude employé dans ce procédé sera sans doute fourni sous forme de liqueur de cuve, dite à cendre noire. Il sera nécessaire de carbonater cette liqueur, et de pousser la carbonatation jusqu'à la formation d'une petite quantité de bicarbonate. La liqueur de cuve contient toujours une certaine quantité de soude caustique, et les matériaux des purificateurs renferment une certaine quantité de chaux qui a échappé à l'action des gaz sulfurés. Soumises à l'ébullition en présence de soufre libre, la soude comme la chaux en dissolvent une certaine proportion pour former des polysulfures. La carbonatation de la liqueur de cuve évitera cet inconvénient. La quantité d'acide carbonique nécessaire pour la carbonatation est à peu près celle produite par la calcination de 32 cwt (1600 k.) de pierre à chaux.

Pour réduire au minimum la quantité d'eau contenue dans les gaz résiduels, je propose de mélanger pour les purificateurs, la chaux éteinte avec 20 ou 21 pour 100 de chaux vive. Ce mélange est suffisamment poreux et n'a pas besoin d'être additionné de sciure de bois.

En ce qui concerne les frais de production, la quantité de carbonate de soude nécessaire pour produire 1 tonne d'hyposulfite de soude, en admettant une perte de 10 pour 100, sera représentée par la quantité de liqueur de cuve égale à 10 cwt (500 kilogrammes) de cendre de soude à 56 pour 100. Il faudra aussi 8 cwt (400 k.) de chaux.

Donc :

	l.	s.
Liqueur de cuve — 10 cwt de soude à 56 pour 100	2	0
8 cwt de chaux		5
Salaire de l'ouvrier préposé aux purificateurs et mouture		3
2 tonnes de combustible		11
Main d'œuvre		5
Tonneaux		10
	3	15 (93 fr. 75)

Reste encore la question, peut-être la plus importante entre toutes, de savoir si la grande quantité d'hyposulfite de soude produite par le procédé que je propose trouvera un marché. Je crains fort que, pour le moment, la réponse soit négative. L'hyposulfite est employé principalement dans la fabrication du papier et dans l'industrie textile pour neutraliser l'action du chlore. Probablement il sera employé pour l'extraction de l'argent de quelques minerais, si son prix de revient diminue dans une proportion suffisante. Le bisulfite de chaux se fabrique en quantités considérables à l'usage des brasseurs. L'acide sulfureux qui sert à sa fabrication est obtenu en chauffant de l'acide sulfurique rectifié avec du charbon de bois, opération qui ne laisse pas d'être coûteuse en comparaison du procédé que je viens de décrire.

Il se peut très bien que les idées que j'ai développées dans ce Mémoire ne donnent pas la vraie solution de la difficulté qu'on a à surmonter. Mais ce qui est certain, c'est que la question ne peut plus rester en suspens. J'espère que mon travail contribuera dans une certaine mesure à élucider ce problème qui intéresse à un si haut degré une des branches importantes de la grande industrie chimique.

A. Bach.

Procédés de fusion pour l'extraction de l'argent et de l'or de leurs minerais.

Par M. **H. F. Collins.**

(*Proceedings of the Institute of Civil Eng.*, t. 112, partie II.)

L'auteur signale les conditions nouvelles qui ont amené les premiers métallurgistes de l'Amérique du Nord à adopter des procédés fort différents de ceux généralement employés en Europe, le haut-fourneau entouré d'eau étant employé pour fondre toutes les espèces de minerai renfermant de l'or ou de l'argent. Le plomb est l'agent de concentration le plus généralement employé. L'auteur décrit en détail les hauts-fourneaux et la manière d'opérer. Il étudie particulièrement les fonderies d'El Paso, au Texas, et celles de Las Trojes, au Mexique. Il n'existe guère de descriptions des procédés pour extraire l'argent et l'or de leurs minerais par l'action du cuivre métallique, bien que ces procédés soient en principe connus des métallurgistes. Le mémoire de M. Collins décrit les procédés actuellement en usage aux mines de Torreon, Chihuahua (Mexique).

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX. — ALLIAGES

Procédé d'extraction de l'or par le Cyanure de potassium.

Par **Ch. Butters** et **J. Edward Clennell** (1)

(*Engineering and Mining Journal*)

On sait depuis longtemps que les procédés d'extraction de l'or par simple amalgamation sont absolument imparfaits. La seule méthode qui ait été jusqu'ici employée avec succès pour le traitement des minerais d'or dans le Sud de l'Afrique, est connue sous le nom de « procédé au cyanure ». L'application de ce procédé s'est développée assez rapidement, et les résultats qu'elle a donnés sont assez remarquables pour que nous puissions voir dans la méthode au cyanure le dernier perfectionnement dont la métallurgie de l'or soit susceptible.

Toutefois, dès que l'on entreprend d'appliquer ce mode de traitement sur une grande échelle, on se trouve bientôt en présence de difficultés sérieuses, et l'on est amené à conclure que même le procédé au cyanure est encore susceptible de perfectionnements. Ces difficultés proviennent de la nature des matériaux mis en œuvre, et de la nécessité où l'on se trouve d'opérer sur des quantités considérables de matières. La dissolution de l'or contenu dans le minerai, la précipitation de cet or et sa conversion en un produit commercial sont autant d'opérations qui présentent des côtés défectueux, tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique. Chacune de ces opérations comporte en effet des causes de perte en métal précieux ; de plus, la consommation de cyanure de potassium et de zinc dépasse de beaucoup celle prévue par les réactions chimiques sur lesquelles le procédé est basé.

Nous nous proposons ici de décrire rapidement le procédé au cyanure, tel qu'il est appliqué actuellement dans les districts miniers du Sud de l'Afrique. Nous indiquerons, en nous basant sur les travaux accomplis à la Compagnie des Mines-d'Or de Robinson, les perfectionnements qui ont été apportés dans l'emploi du cyanure, en vue de réduire la consommation excessive des matières premières à laquelle nous avons déjà fait allusion.

La méthode au cyanure de potassium n'a été appliquée jusqu'ici avec succès que dans le traitement des minerais dits *free-milling ;* on désigne sous ce nom les minerais qui abandonnent au mercure la majeure partie de leur métal précieux dans le simple procédé d'amalgamation. Bien que les pyrites aurifères et autres minerais réfractaires puissent céder au cyanure de potassium une forte proportion de l'or qu'ils contiennent, il reste à savoir si l'opération présente, au point de vue commercial, des avantages sérieux, et si elle peut fournir de l'or à un prix rémunérateur.

Les promoteurs de la méthode Arthur Forrest ont été singulièrement favorisés par la nature même des matériaux sur lesquels ils ont fait leurs essais. A la mine de Robinson, par exemple, le minerai qui forme la partie supérieure du gisement et que l'on rencontre à des profondeurs variant de 10 à 200 pieds, est exclusivement formé de silice et d'oxyde de fer. A part l'or et l'argent, ces minerais ne renferment aucune autre substance ayant une action quelconque sur le cyanure de potassium.

Les difficultés du procédé commencent à apparaître lorsque l'on entreprend de traiter des minerais contenant des métaux lourds tels que le plomb, le zinc, etc., ou bien encore des minerais pyriteux, surtout si le sulfure de fer a été partiellement oxydé et transformé en sulfate.

Le procédé au cyanure de potassium, tel qu'il est appliqué aux minerais *free-milling*, comprend trois opérations distinctes :

1° Dissolution de l'or dans le cyanure de potassium ;
2° Précipitation de l'or par un réactif approprié ;
3° Transformation de l'or précipité en lingot.

Nous allons considérer séparément chacune de ces opérations ; nous étudierons les diverses méthodes qui ont été employées, les difficultés que chacune d'elles présente et les différents moyens que l'on a imaginés pour les surmonter.

Dissolution de l'or. — Lorsque le procédé au cyanure fut appliqué pour la première fois, il y a environ deux ans, on pensa qu'il était nécessaire, pour obtenir une bonne extraction, d'agiter les matériaux soumis au traitement dans le bain de cyanure. On reconnut bientôt que la force requise pour agiter toute la masse, et la décomposition rapide de la solution constituaient des sources de dépenses qui n'étaient pas en rapport avec la légère augmenta-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1893, livr. Janvier, p. 47.

tion de rendement en métal précieux. Aujourd'hui, le système de *percolation* est le seul universellement adopté.

L'*African Gold Recovery Company*, qui exploite les brevets en question dans le Sud de l'Afrique, conduit l'opération de la manière suivante :

Le minerai humide, tel qu'il sort des fosses d'amalgamation, est amené dans des cuves en bois rectangulaires d'une capacité de 35 à 50 tonnes. De nouvelles usines mieux aménagées se servent de cuves circulaires.

Les cuves circulaires des usines de Robinson ont une capacité de 75 tonnes ; celles du Langlaagte Estate peuvent contenir 400 tonnes de minerai ; enfin, aux mines de New-Primrose, on construit actuellement des cuves de dimensions encore plus considérables. Ces cuves sont remplies presque entièrement de minerai ; après avoir nivelé avec soin la couche supérieure, on fait arriver une solution à 0,6—0,8 0/0 de cyanure de potassium, de façon à remplir complètement la cuve. Suivant la profondeur de la cuve, le niveau de la charge s'abaisse de 10 à 30 centimètres au-dessous du bord supérieur. On laisse pendant 12 heures la solution en contact avec le minerai, en évitant toute agitation. Chaque cuve est munie d'un faux-fond formé généralement par un simple bâti en bois, et recouvert d'une sorte de natte tressée au moyen de fibres de noix de coco ; la partie inférieure du faux-fond est formée par une couche de sable et de cailloux à travers laquelle la solution peut s'écouler. La solution ainsi filtrée est amenée par une conduite en fonte dans les cuves à zinc où s'effectue la précipitation. Après un contact de 12 heures avec le minerai, on fait écouler la solution dans ces cuves au moyen d'une valve.

Il est intéressant de noter ici que la solution diluée de cyanure n'attaque pas le bois des cuves, et ne corrode nullement les conduites en fonte. Au point de vue de l'usure et des fuites qui en résultent, l'emploi du cyanure présente donc de sérieux avantages sur les procédés au chlore ou à l'eau de chlore qui, d'autre part, donnent d'excellents résultats au point de vue économique lorsqu'il s'agit de traiter des minerais pyriteux oxydés. Les pistons et les clapets en bronze que l'on emploie dans les pompes ordinaires sont attaqués, mais assez lentement. Les pompes que l'on emploie aux usines de Robinson ont fonctionné pendant quatre mois sans usure appréciable ; cependant, l'emploi de la fonte est toujours préférable pour la construction des pompes destinées aux usines qui fonctionnent avec le procédé au cyanure.

A mesure que la liqueur s'écoule pendant la période de lixiviation, on la remplace par une solution fraîche, et cette opération est poursuivie pendant 6 à 12 heures, suivant la richesse du minerai. A la fin de cette période, que l'on désigne sous le nom de lessivage par *solution forte*, on fait arriver dans les cuves une *solution faible*, contenant 0,2 à 0,4 p. 0/0 de cyanure, et on continue le lessivage pendant 8 à 10 heures. Cette solution faible est conduite, à la sortie des cuves, dans d'autres caisses à zinc dites caisses à zinc *faibles*. Finalement, on fait arriver dans les cuves une quantité d'eau pure qui dépend du degré d'humidité que possédait le minerai au début de l'opération. Ces eaux de lavage déplacent la *solution faible*, en sorte que le volume de la solution de cyanure servant au traitement demeure toujours le même. En effet, la *solution faible* n'est autre que celle qui a passé, par l'intermédiaire des caisses à zinc, dans des bacs ou citernes d'attente, puis a été pompée de nouveau pour être amenée dans les cuves de lixiviation.

Le cyanure de potassium est généralement livré en caisses contenant 190 à 195 livres de cyanure brut, souillé de fer et de matières carbonatées, mais contenant de 72 à 78 p. 0/0 de cyanure pur. Ce cyanure est habituellement dissous dans une petite quantité d'eau de façon à former une solution extrêmement concentrée ; cette opération s'effectue dans une petite cuve spéciale. Pour obtenir une solution de force voulue, nécessaire à l'épuisement du minerai, il suffit d'ajouter une certaine quantité de cette solution concentrée à la liqueur diluée des citernes. Ce procédé permet d'obtenir une solution de concentration voulue avec beaucoup plus d'exactitude que si l'on dissolvait directement un poids donné de cyanure dans le volume d'eau nécessaire ; le titrage du cyanogène s'effectue en effet bien plus exactement dans une solution concentrée que dans une solution diluée. Pour chaque tonne de minerai soumis au traitement, on emploie environ une demi-tonne de *solution forte* (à 0,6-0,8 p. 0/0) et une demi-tonne de *solution faible* (à 0,2-0,4 p. 0/0). Du reste, la quantité de cyanure qui entre en combinaison avec l'or et l'argent est infiniment faible en comparaison des quantités considérables de cette substance qui sont absorbées dans les différents termes de l'opération ; il y a donc là un champ d'investigation assez vaste pour l'ingénieur qui cherche à déterminer les conditions de travail les plus avantageuses au point de vue économique.

Après déplacement de la solution faible par les eaux de lavage, on procède au déchargement du minerai épuisé ; aujourd'hui encore, ce déchargement s'effectue péniblement à la pelle dans des wagonnets qui circulent soit au sommet, soit le long des cuves.

Le système de *percolation*, que nous venons d'exposer, a reçu un assez grand nombre de modifications.

Une des principales difficultés que l'on rencontre dans l'application de ce procédé est celle qui se rapporte au traitement des minerais contenant des matières pyriteuses, principalement lorsque ces pyrites, par une exposition prolongée à l'air, ont été partiellement transformées en sulfates et acide sulfurique libre. Ces substances déterminent la décomposition d'une grande quantité de cyanure de potassium, et cette décomposition ne peut être prévenue que par un traitement préalable qui augmente singulièrement les frais de l'opération. On évite en partie ces inconvénients lorsqu'on traite les minerais sortant directement du bocardage. Mais lorsqu'on a affaire à des minerais exposés depuis plusieurs mois aux actions atmosphériques, il devient indispensable de leur faire subir un lavage à l'eau pure, puis un second lavage alcalin préparé au moyen d'eau de chaux ou de soude caustique. Aux usines de Robinson, on a donné la préférence à la chaux qui décompose moins facilement la solution de cyanure des cuves et qui, de plus, a une action beaucoup plus faible sur le zinc employé à la précipitation de l'or. Enfin, toutes les fois que le minerai contient des substances capables de décomposer le cyanure de potassium, il est toujours à craindre que des réactions secondaires se produisent ; il peut même arriver que l'or déjà dissous se précipite de nouveau et soit entraîné dans la masse gélatineuse qui se forme à la surface des cuves, surtout si le système de *circulation* est adopté.

On a établi que, dansles conditions du travail ordinaire, on emploie environ une tonne de solution par tonne de minerai mise en œuvre. On a reconnu depuis que, dans le traitement des minerais *free milling*, la même quantité d'or n'exige, pour entrer en solution, qu'une proportion beaucoup plus faible de cyanure ; dès lors, on a pensé que la solution ayant servi à l'épuisement d'une cuve pouvait, avant de passer dans les caisses à zinc, traverser une seconde cuve où elle pourrait dissoudre une nouvelle quantité d'or. Aux usines de Robinson, par exemple, on a trouvé que 20 tonnes de solution suffisaient amplement à extraire 40 onces d'or contenues dans 75 tonnes de minerai, c'est-à-dire dans la charge d'une cuve. D'autre part, 20 tonnes de solution suffisent à immerger la même charge de 75 tonnes et, dans ces conditions, le niveau du liquide s'élève encore de 8 à 10 centimètres au-dessus de la couche de minerai. Au lieu de déplacer ces 20 tonnes de solution par du cyanure frais, on eut l'idée de recueillir cette solution à la sortie du faux-fond, et de la déverser, au moyen de pompes, à la partie supérieure de la même cuve ; cette opération était poursuivie pendant 36 heures, avant d'admettre la solution dans les cuves à zinc. Dans ces conditions, l'extraction était aussi parfaite que par la méthode ordinaire ; mais, la quantité de solution exposée à l'action du zinc étant beaucoup plus faible, la perte en cyanure était réduite dans des proportions considérables.

Une modification ultérieure, qui n'est que la conséquence de la précédente, consiste à faire passer la solution enrichie en métal précieux d'une première cuve dans une seconde, puis dans une troisième, de façon à permettre au cyanure d'absorber une certaine proportion de l'or contenu dans les charges fraîches de minerai, avant de passer dans les cuves à zinc. Les avantages de cette méthode résultent de ce fait que, la solution étant plus riche en or, fournit au contact du zinc un précipité métallique beaucoup plus pur, en même temps que la consommation de cyanure est fortement réduite.

L'usage le plus général consiste, comme nous l'avons vu, à dissoudre le cyanure de potassium dans une petite cuve spéciale. Aux usines de Robinson, on a modifié cette manière de procéder. Le titre de la solution est obtenu simplement en plaçant directement dans la cuve le cyanure en morceaux et en le dissolvant sous le jet de la pompe. La solution de force voulue est donc préparée de cette manière dans la cuve de lixiviation elle même. Ce mode opératoire simplifie la main d'œuvre et permet de réduire le nombre trop considérable de cuves que cette préparation exige ; il fournit également un moyen facile d'éliminer les impuretés contenues dans le cyanure du commerce ; ces impuretés forment ordinairement un dépôt boueux noirâtre au fond des bacs employés à la dissolution ; dans le procédé de Robinson, au contraire, elles sont éliminées au moment du déchargement, avec le minerai épuisé.

Une autre difficulté inhérente au procédé dont nous nous occupons se présente dans le traitement des *boues de bocardage*, c'est-à-dire des poussières fines produites par le broyage du minerai et qui se prennent le plus souvent en masses pâteuses. Cette pâte ne se laisse pas aisément traverser par la solution de cyanure et, de plus, elle a l'inconvénient de retenir une partie de l'or dissous pendant le lessivage. Jusqu'ici, on n'a trouvé aucun procédé satisfaisant pour traiter ces boues ; le seul moyen pratique consiste à y incorporer une certaine proportion de graviers, de façon à diviser la masse.

L'*African Gold Recovery Company* vient de mettre à l'essai un procédé de traitement direct des minerais arrivant au bocardage. Le minerai, provenant de la mine *May Consolidated* et contenant environ 2 onces d'or à la tonne, est broyé dans les batteries de bocards ; mais, au lieu d'eau, on emploie la solution même de cyanure de potassium. Le mélange est ensuite amené dans les cuves de lixiviation, sans passer par les appareils d'amalgamation. Jusqu'ici,

l'essai ne semble pas avoir donné de résultats satisfaisants. En effet, l'or en grains, qui est facilement absorbé par le mercure, n'est dissous que très lentement par le cyanure de potassium, et c'est là une des causes d'infériorité que présentent tous les procédés basés sur le traitement direct des minerais par le cyanure. Des expériences ont également été tentées à la *Langlaagte Estate Company* et dans un certain nombre d'autres usines en vue de traiter les minerais pyriteux par le procédé au cyanure. Bien que l'on ait obtenu une extraction de 90 pour 100, il semble que la consommation de cyanure soit énorme. Les résultats obtenus par la méthode d'*agitation* ont été si peu satisfaisants que le procédé à dû être abandonné par ses propres inventeurs. Il serait intéressant d'avoir des chiffres exacts relatifs à ces deux séries d'expériences ; il y a, en effet, un intérêt capital à savoir si, dans la métallurgie de l'or, le procédé au cyanure peut lutter avantageusement avec les méthodes ordinaires d'amalgamation et de chloruration.

Quelques perfectionnements ont été apportés dans la partie mécanique du procédé et dans la construction des appareils. Actuellement, le déchargement des cuves de la Compagnie de Robinson s'effectue au moyen d'une trappe aménagée dans le fond de la cuve. Pendant le lessivage, cette trappe est maintenue solidement contre le fond au moyen d'une fermeture à vis. A la *Langlaagte Company*, les cuves, qui se trouvent en sous-sol, sont déchargées au moyen d'une drague qui semble donner d'excellents résultats.

Précipitation de l'or. — Une fois l'or dissous dans le cyanure de potassium, il s'agit de le récupérer. Divers agents de précipitation ont été essayés, mais le seul qui, jusqu'ici, semble avoir donné de bons résultats, est le zinc métallique, sous forme de rognures fraîchement découpées. Le zinc en feuilles offre une surface d'action beaucoup trop petite ; il en est de même pour le zinc en grenailles. Dans les deux cas, dès que le métal s'est recouvert d'une mince pellicule d'or, l'action chimique cesse, ou, du moins, elle devient beaucoup trop lente pour que l'on puisse utiliser pratiquement ce mode de précipitation. On a également essayé l'emploi de la poudre de zinc et de l'amalgame de zinc qui, en effet, présentent une très grande surface d'action ; mais ces deux corps ont le grave inconvénient de se prendre en masse s'ils ne sont pas continuellement mélangés à la solution. Les amalgames de potassium et de sodium ont été essayés avec succès sur une petite échelle (procédé Molloy), et la *Pioneer Gold Mining Company* vient d'en faire l'application dans une usine où l'on traite 500 tonnes de minerai à la fois ; mais ces produits ne sont manufacturés qu'en petite quantité et leur prix de revient est encore assez élevé.

Les rognures de zinc que l'on emploie habituellement sont obtenues en passant au tour des feuilles de zinc assez minces. On obtient ainsi une masse spongieuse très légère qui se laisse aisément traverser par la solution et qui offre une surface d'action considérable pour la précipitation de l'or métallique. Ces tournures de zinc sont placées dans des bacs en bois, communément appelés *caisses à zinc*, et elles reçoivent la solution de cyanure qu'on laisse couler lentement des cuves de lixiviation. L'or se dépose à la surface du métal sous forme d'une poudre noire très fine, tandis que le zinc lui même entre graduellement en dissolution.

Après avoir passé dans la cuve à zinc, la solution épuisée, qui ne doit pas contenir plus de 0,7 grammes d'or à la tonne, s'écoule dans des bacs d'attente, d'où elle est pompée à nouveau pour être amenée dans les cuves de lixiviation nouvellement chargées. Mais le simple déplacement de l'or par le zinc n'est pas la seule réaction qui se passe dans les cuves à zinc : on constate que le titre de la solution en cyanogène a diminué, et ce fait est dû à des réactions secondaires qui s'expliquent par la formation d'un couple or-zinc.

De légères modifications ont été apportées dans la construction des cuves à zinc. Elles sont généralement divisées en un certain nombre de compartiments disposés de telle sorte que la solution traverse la tournure de zinc alternativement de bas en haut et de haut en bas. La tournure est placée dans une sorte d'auge dont le fond est formé par un treillage en fil de fer présentant environ 60 mailles par décimètre carré. Cette auge repose sur des tasseaux fixés à quelques centimètres du fond de la cuve La poudre d'or tombe à travers les mailles du treillis, et peut être ainsi facilement séparée du zinc non décomposé lorsqu'on vide la caisse.

Les cuves à zinc en usage aux usines de Robinson ont environ 6^{m}60 de long sur 0^{m}60 de large et 0^{m}60 de profondeur ; les fonds sont formés par des plans inclinés. Elles sont divisées en compartiments de 0^{m}50 de longueur. Chaque compartiment reçoit environ 18 kilogr. de tournure de zinc. Sept compartiments sont ainsi garnis dans chaque cuve. En tête de l'appareil, on laisse un compartiment vide : c'est là que se déposera le sable qui peut être amené par le liquide venant des cuves de lixiviation. En queue de l'appareil, on laisse également vide un double compartiment dans lequel se déposera l'or entraîné par le courant du liquide, avant que ce liquide se déverse dans les citernes Dans l'espace de neuf heures, on fait couler ainsi 60 tonnes environ de solution, c'est-à-dire la quantité requise pour un traitement journalier de 225 tonnes de minerai. Cette solution peut contenir de une à trois onces d'or par tonne de liquide ; après le passage dans les cuves à zinc, elle contient rarement plus de 3 gr.

d'or à la tonne, et elle ne doit pas en contenir plus de 0,7 gr. si l'opération a été bien conduite.

Il y a deux séries de cuves à zinc ; la première est destinée à recevoir les *solutions fortes* (0,6 à 0,8 p. 100 de cyanure) ; la seconde reçoit les *solutions faibles* (0,2 à 0,4 p. 100 de cyanure). Les boues d'or obtenues dans les *caisses à zinc faibles* sont toujours beaucoup plus pauvres en métal précieux que celles qui se déposent dans les *caisses à zinc fortes ;* mais, dans les premières, la consommation de zinc est bien moins considérable

La consommation de zinc s'élève journellement à 45 kilogr. environ. Deux hommes sont constamment occupés à la fabrication de la tournure ; cette partie de l'opération est donc assez coûteuse. Et d'autre part, il est avantageux de n'employer que des rognures fraîchement tournées, car la surface du métal s'oxyde très rapidement et son action devient beaucoup moins active dans la précipitation de l'or.

C'est dans les premiers compartiments, qui reçoivent la solution fraîche, que la réaction est la plus violente. C'est là que le zinc se dissout le plus rapidement ; la charge de chaque compartiment est renouvelée par un prélèvement opéré sur le compartiment suivant ; la tournure fraîche est donc toujours amenée dans le dernier compartiment qui doit être constamment plein.

Le nettoyage des cuves à zinc se fait une ou deux fois par mois. Les tamis, sur lesquels repose le zinc non dissous, sont retirés des caisses et on abandonne le liquide au repos pendant une heure environ, de façon à laisser déposer complètement la boue aurifère au fond de la cuve. On syphonne alors le liquide clair, de façon à en laisser le moins possible au-dessus du dépôt. On rince les parois de la cuve au moyen d'un jet d'eau et on verse le tout sur un tamis présentant 16 mailles par centimètre carré. Le mélange, formé d'eau, d'or très divisé et de zinc pulvérulent, est agité sur le tamis même au moyen d'une tige en bois de 12 à 15 centimètres de long et munie à son extrémité d'une pièce de caoutchouc.

Ce qui reste sur le tamis est en majeure partie constitué par du zinc non attaqué. On le replace dans les premiers compartiments des cuves à zinc par-dessus une charge de tournure fraîche.

La boue qui s'écoule du tamis contient de l'or et de l'argent finement divisés, une forte proportion de zinc et de plomb, et enfin une certaine quantité d'étain, d'antimoine, de matières organiques et autres impuretés accidentelles. On laisse déposer cette boue dans une petite cuve placée au-dessous du tamis, en attendant qu'on la sèche et qu'on la fonde.

D'après le procédé Molloy, auquel nous avons déjà fait allusion, on évite l'emploi du zinc de la façon suivante :

La solution traverse une cuve plate contenant du mercure. A la surface du mercure, on a disposé un cylindre vertical contenant une solution de carbonate de soude. Le cylindre, plongeant légèrement dans le mercure, forme un réservoir parfaitement étanche. Enfin, dans la solution de carbonate de soude, plonge une lame de plomb La lame de plomb et le mercure sont mis en communication avec les deux pôles d'une batterie, et la solution est électrolysée par le passage du courant.

Le sodium se combine au mercure pour former un amalgame qui décompose immédiatement la solution de cyanure, en donnant du cyanure de sodium et un amalgame d'or.

On admet généralement que, dans ces conditions, la perte de cyanure par décomposition est beaucoup moins considérable que par l'emploi du zinc ; de plus, la solution qui s'écoule de l'appareil est beaucoup plus propre à dissoudre de nouvelles quantités d'or. Il est certain, en effet, que dans la méthode ordinaire, les solutions se concentrent de plus en plus en sels de zinc et finissent par devenir impropres à de nouvelles dissolutions ; dans le procédé Molloy, au contraire, le cyanure de sodium formé jouit exactement des mêmes propriétés que le cyanure de potassium. Nous devons ajouter que les avantages du procédé Molloy sont encore à l'heure actuelle très discutés ; si cette méthode fournit de bons résultats sur une grande échelle, elle constituera un grand perfectionnement dans la métallurgie de l'or.

Production du lingot. — La troisième opération du procédé au cyanure consiste à transformer le précipité aurifère en un produit commercial.

A cet effet les boues sont placées dans des bassines en fer et séchées avec soin au-dessus d'un petit four. Cette opération est très délicate et demande un temps considérable. La richesse de ces boues séchées dépend du titre en or de la solution de cyanure qui a traversé les cuves à zinc. Les bassines que l'on emploie aux usines de Robinson sont d'une contenance de 22 à 27 litres. Ce précipité contient lui-même de 20 à 150 onces (570 à 420 gr.) d'or métallique.

Le précipité, une fois sec, est mélangé avec du sable, du borax et du bicarbonate de soude, puis fondu dans un creuset n° 60 à une température assez élevée. La masse fond très aisément en donnant une scorie très fluide qui attaque rapidement les parois du creuset. Un bon creuset n° 60 supporte rarement plus de huit opérations. On ajoute la charge par portions, en ayant soin d'attendre que la masse soit bien fluide pour ajouter une nouvelle quantité de précipité.

Lorsque le niveau de la scorie liquide atteint le bord du creuset, celui-ci contient de 280 à 420 gr. d'or fondu. Cette opération est accompagnée par la formation d'une grande quantité d'oxyde de zinc dont les fumées entraînent avec elles une proportion appréciable de métal précieux. Ces fumées d'oxyde de zinc, ainsi que les vapeurs provenant de la décomposition des produits cyanurés rendent l'opération très pénible au point de vue sanitaire.

Le lingot que l'on obtient ainsi est d'un aspect blanchâtre ; son titre est d'environ 650 millièmes. Il est dur, cassant et n'est pas homogène, en sorte qu'il est difficile d'opérer sur lui une prise d'essai exacte. Outre le zinc, il contient de l'argent, du plomb et quelquefois un peu de cuivre.

Des essais ont été tentés dans le but d'obtenir un produit plus pur. Une de ces méthodes consiste dans un grillage incomplet des boues au four à moufle. On oxyde ainsi et on volatilise une partie du zinc et on réduit par conséquent le volume du lingot qui doit être soumis à une fusion ultérieure. Par ce traitement, on peut obtenir un lingot titrant 800 millièmes.

Une autre méthode consiste à éliminer les cyanures solubles par des lavages à l'eau pure, puis à traiter la masse par l'acide sulfurique dilué, de façon à dissoudre le zinc. L'inconvénient de cette méthode est que la masse boueuse est très difficile à filtrer, et qu'elle retient, malgré les lavages prolongés, une forte proportion de sels de zinc solubles.

Applications du procédé. — En général, nous constatons que le procédé au cyanure, appliqué en grand, donne une extraction de 70 à 80 p. 100. Des minerais contenant 12 à 15 gr. d'or à la tonne donnent des résidus contenant 3 à 4 gr. de métal précieux. Une extraction plus parfaite peut être obtenue lorsqu'on travaille de petites quantités de matières avec une solution de concentration égale ; il suffira de faire passer à travers le minerai une quantité relativement considérable de solution.

En résumé, l'étude que nous venons de faire nous amène aux conclusions suivantes :

1° Le procédé ne peut être appliqué avec plein succès qu'aux minerais *free milling*. Les minerais pyriteux ne peuvent être traités de la même manière sans une augmentation de frais considérable ;

2° Le procédé n'est pas applicable aux minerais contenant une forte proportion de métal précieux à l'état de grains assez volumineux ;

3° Son application aux minerais riches ne présente aucun avantage au point de vue économique.

Si l'on tolère, en effet, une perte de 3 gr. d'or dans un minerai contenant 12 gr. à la tonne, on ne peut tolérer une perte de 56 gr. d'or dans un minerai contenant 225 gr. d'or à la tonne.

D'autre part, le procédé au cyanure s'adapte admirablement au traitement du *float gold* (or flottant), c'est-à-dire de l'or extrêmement divisé qui reste en suspension dans l'eau pendant plusieurs heures et ne peut être récupéré par aucun procédé d'amalgamation ou de concentration.

Le procédé au cyanure a parfaitement réussi dans l'exploitation des minerais de Rand ; bien que son installation ne remonte guère à plus de deux années, le poids de matériaux aurifères que l'on traite actuellement s'élève à 40,000 tonnes par mois.

Le procédé n'en est qu'à ses débuts ; tous les problèmes aussi variés que compliqués auxquels il a donné naissance sont loin d'avoir reçu leur solution. Ses applications ne sont pas encore bien limitées, et il serait imprudent de préjuger dès aujourd'hui son avenir.

Marc MERLE.

Sur l'Oxydation du Cobalto-Cyanure de potassium

Par Thomas MOORE

(*The Chemical News*, 22 décembre 1893.)

Dans les traités de chimie, la conversion du cobalto-cyanure de potassium en cobalti-cyanure, en présence d'acide cyanhydrique libre, est ordinairement exprimée par deux équations, la première représentant la réaction sans accès de l'air,

$$2\ K^4CoCy^6 + 2\ H^2O = K^6Co^2Cy^{12} + 2\ KHO + H^2;$$

La seconde, mettant en évidence l'influence oxydante de l'oxygène atmosphérique et la formation d'eau qui en résulte :

$$2\ K^4CoCy^6 + 2\ H^2O + O = K^5Co^2Cy^{12} + 2\ KHO + H^2O.$$

La première implique que le K^4CoCy^6, pour se transformer en $K^6Co^2Cy^{12}$, absorbe un seul volume d'oxygène.

L'auteur indique les expériences qu'il a faites pour contrôler l'exactitude de ces équations. Il a ajouté un mélange d'hydrate de sodium et de cyanure de potassium à une solution de cobalt, et en agitant jusqu'à ce qu'il n'y eût plus d'absorption. La quantité d'oxygène absorbée fut bien plus considérable que celle indiquée par la formule. En répétant l'expérience sans hydrate de sodium et en acidifiant assez fortement la solution de cobalt avant d'opérer le mélange, il observa une absorption moindre, mais bien supérieure à la quantité voulue. M. Moore pense qu'il existe au moins deux cobalti-cyanures supérieurs, car les solutions oxydées ci-dessus dégagent de l'oxygène lorsqu'on les fait bouillir et se transforment en $K^6Co^2Cy^{12}$.

ALCALOÏDES. — PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — ESSENCES. — EXTRAITS.

Sur les feuilles de Coca

Par M. O. Hesse

(*Liebig's Annalen* n° 271 — p. 180)

L'intérêt que le monde médical attache depuis quelques années à la cocaïne m'avait engagé à entreprendre une étude approfondie de la matière première d'où elle est extraite, de la feuille de coca, drogue assez mal connue sur laquelle nous n'avons que des indications peu précises, et souvent contradictoires. Cette étude que j'ai dû souvent interrompre, n'a pu être menée à bonne fin que tout dernièrement. J'en ai déjà publié ailleurs quelques résultats (*Pharmaceutical Journal and Trans. 21*, p. 1109, 1120). J'extrairai de cette communication tout ce qui sera utile pour compléter mon exposé.

Les feuilles de coca connues appartiennent à 5 espèces :

1° La Coca à feuille large du Pérou et de la Bolivie, de *l'Erythroxylon coca* (Lamarck);

2° La Coca à feuille mince provenant du Pérou septentrional exportée à Trujillo, d'où le nom de Trujillo-coca ou Truxillo-coca, de *l'Erythroxylon coca*, variété *novagranatense* (Morris):

3° Une variété de Coca Sud-américaine, qui fit son apparition sur le marché de Paris après la coca Lamarck, et avant la coca Morris, et qui, depuis 5 ou 6 ans, ne se rencontre plus du tout dans le commerce, et est de provenance inconnue ;

4° La Coca à feuille large des Indes anglaises et de Ceylan, de *l'Erythroxylon bolivianium* ; (Burck). Rare.

5° La Coca à feuille mince de Java, de *l'Erythroxylon coca*, variété *spruceanum* (Burck), qui a fait son apparition en Europe durant l'été dernier(1891) en quantités importantes.

Les sortes 4 et 5 sont cultivées ; elles ont été obtenues de semis, et l'on ne sait pas au juste si elles préexistaient, ou si elles sont le résultat de la culture. En apparence, la feuille de coca des Indes anglaises est identique avec celle que j'ai reçue du Vénézuéla et qui paraît croître aussi en Bolivie. La caractéristique que Burck a formulée pour cette variété, à savoir que sa teneur en cocaïne est toujours assez faible, n'est certainement pas exacte, car non seulement j'ai reçu à plusieurs reprises des échantillons de coca de Ceylan qui étaient très riches ; mais encore Warden, sur place, a trouvé à l'analyse de cette coca des teneurs quelquefois très élevées en alcaloïdes. Il convient d'ajouter que cette richesse exceptionnelle n'est pas due à la cocaïne, mais à des alcaloïdes concomitants, surtout à la cynnamylecocaïne.

Rappelons à ce sujet que Cavanilles a donné, de la coca décrite par Lamarck en 1786, une description qui ne se rapporte pas à la coca que nous recevons aujourd'hui du Pérou et de la Bolivie. Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet.

Parmi les bases de la coca, je cite aussi celles dont on a affirmé la présence dans les feuilles de coca, mais que je n'ai pas réussi à en extraire ou elles n'y existent pas, selon toutes apparences.

PREMIÈRE PARTIE

LES ALCALOÏDES DE LA COCA

I. — *Cocaïne.*

On sait que cette base a été identifiée par Einhorn avec l'éther benzoyleméthylique de l'ecgonine. Bouillie avec de l'eau ou de l'alcool étendu, elle se dédouble plus ou moins complètement en benzoylecgonine et alcool méthylique :

$$C^{17}H^{21}AzO^3 + H^2O = C^{16}H^{17}AzO^3 + CH^4O.$$

Cette décomposition paraît se produire dans la feuille de coca, lorsque cette drogue n'a pas été bien desséchée; dans tous les cas, la coca détériorée par l'eau contient très notablement moins de cocaïne que la feuille fraîche. Je n'ai pas réussi toutefois à y constater la présence de benzoylecgonine.

La benzoylecgonine cristallise avec 4 molécules d'eau et fond à 92°, et non comme l'indiquent Giesel et Liebermann, (*Berichte 21*, p. 3198), à 86-87°.

Par hydratation plus complète, elle se dédouble en acide benzoïque et ecgonine, dont les propriétés s'accordent avec la description de Lossen : (*Liebig's Annalen, 133*, p. 165), p.f. = 197°, solution alcaline neutre, et non, comme le prétend Liebermann, légèrement basique. Elle s'unit indifféremment aux acides et aux bases.

Le chlorhydrate d'ecgonine qui fond en se décomposant entre 234-238°, chauffé avec de

l'acide sulfurique dilué, donnerait, d'après Calmels et Gossin, un produit de dédoublement de l'ecgonine précipitable par la baryte.

Je n'ai pu observer la formation de ce produit. En chauffant pendant longtemps à 140-160° de l'ecgonine avec de l'acide sulfurique à 25 °/₀ de SO^4H^2, elle se transforme en totalité en anhydro-ecgonine. Pour isoler le produit de la réaction, après avoir éliminé la majeure partie de l'acide sulfurique au moyen de la baryte, on a saturé exactement avec le chlorure de baryum et évaporé à cristallisation. Il se forme des feuillets cristallins allongés qu'on a repris par l'alcool à 90 °/₀ chaud ; tout s'est dissous à un petit résidu près. La liqueur alcoolique, par additions successives d'éther, fournit une abondante cristallisation. Recristallisé dans l'alcool, le produit se présente en cristaux rhomboèdriques durs qui perdent une molécule de H^2O à 100°, en même temps que leur éclat se ternit. On a :

Calculé pour	Trouvé 1	2	3	4
$C^9H^{13}AzO^2.HCl + H^2O$				
H^2O — 8.12	7.88	—	—	—
$C^9H^{13}AzO^2.HCl$				
C — 53.07	—	—	—	53.03
H — 6.88	—	—	—	7.09
Cl — 17.44	—	17.39	17.48	—

Le sel anhydre fond vers 238-240°, presque à la même température que le chlorhydrate d'ecgonine qui semble d'ailleurs, en fondant, se transformer en chlorhydrate d'anhydro-ecgonine en dégageant de l'eau.

En solution aqueuse, le pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'anhydro-ecgonine pour $p = 3$ (anhydre) et $t = 15°$ est égal à

$$[\alpha]D = -62.7°$$

Einhorn l'a trouvé $= -61.5°$

II. — *Isococaïne, cocaïne dextrogyre.*

Cet alcaloïde dextrogyre n'a été obtenu que par synthèse ; il ne se trouve pas dans la coca. L'assertion contraire de Liebermann est erronée.

III. — *Cinnamylecocaïne.*

Se rencontre rarement et en petites quantités dans la coca à larges feuilles de l'Amérique du Sud ; mais toujours, et souvent en abondance, dans la *trujillococa* à feuille mince, et surtout dans les cocas d'origine indienne, notamment dans la coca de Java. Cette dernière renferme, d'après mes observations, environ 1 °/₀ de cinnamylecocaïne sur une teneur totale de 1.9 à 2.1 °/₀ en alcaloïdes.

Liebermann a le premier obtenu cet alcaloïde par voie synthétique ; presque à la même époque, Giesel (*Ph. Ztg.* 34, p. 516) et Paul et Cownley retiraient ce même alcaloïde de la coca. J'ai extrait plus tard cet alcaloïde des dernières eaux-mères du chlorhydrate de cocaïne par précipitation fractionnée au moyen du chlorure de platine ; le sel de platine encore humide a été traité par l'ammoniaque et l'éther ; le résidu de l'évaporation de l'éther a été lavé à l'éther de pétrole qui dissout la cocaïne, et recristallisé dans ce même solvant.

La préparation de la cinnamylecocaïne est plus aisée en partant de l'alcaloïde brut de la coca de Java ; la solution acide est traitée par un petit excès d'ammoniaque ; le précipité résineux est mis à macérer à froid dans de l'alcool ou de l'éther. Dans ces conditions, la cinnamylecocaïne se dépose en cristaux que l'on exprime et purifie par recristallisation dans l'alcool, l'éther, l'acétone ou la ligroïne.

La cinnamylecocaïne fond à 121° ; son signalement a, du reste, été fort exactement dressé par Liebermann. Sa solution chloroformique dérive un peu à gauche. On a trouvé pour $p = 10$; $t = 15°$.

$$[\alpha]D = -4°7$$

Le *chlorhydrate* assez soluble dans l'eau, cristallisé en beaux feuillets allongés, d'un bel éclat vitreux, contenant 2 molécules de H^2O qui s'en vont à 100° ; le sel anhydre fond à 176°. Pour $p = 66$ (anhydre) et $t = 15°$ on a trouvé, en solution aqueuse :

$$[\alpha]D = -104.1$$

Les analyses concordent avec la formule $C^{19}H^{23}AzO^4HCl + 2\,H^2O$.

Calculé	trouvé
Cl — 8.84	Cl — 8.88
2 H^2O — 8.96	2 H^2O — 9.36

Le sel de platine se sépare en précipité jaune pâle, cristallin, formé de petites aiguilles, anhydre, assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. On a :

Calculé pour $(C^{19}H^{23}AzO^4)^2$ Pt Cl^6H^2	Trouvé
Pt — 18.27	Pt — 18.19

Le sel d'or est en petites aiguilles jaunes, anhydres, fondant à 156°. On a :

Calculé	Trouvé
Au — 29.44	Au — 29.49 et 29.59

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, la cinnamylecocaïne se dédouble, avec mise en liberté d'acide cinnamique. J'ai reconnu le premier, il y a une douzaine d'années, la présence de l'acide cinnamique parmi les acides provenant du dédoublement des alcaloïdes concomitantsde la cocaïne. Il est remarquable que la quantité d'acide cinnamique qu'on peut isoler des produits de ce dédoublement soit bien supérieure à celle que pourrait fournir la cinnamylecocaïne dont la présence a été constatée. Faut-il attribuer cette différence à ce que l'on n'a réussi à isoler qu'une fraction de la cinnamylecocaïne des résidus, ou à la présence d'un autre derivé cinnamique amorphe ? La question n'a pu être résolue.

Comme la cocaïne, la cinnamylecocaïne s'unit à l'iodure de méthyle. La combinaison $C^{19}H^{23}AzO^4$. CH^3I cristallise de sa solution alcoolique en petites aiguilles blanches, anhydres. Le chlorométhylate correspondant est aussi en aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Il donne avec le chlorure platinique un précipité jaune floconneux, amorphe.

IV. — *Cocamine.*

Je l'ai extraite en 1886 de la feuille de cette coca particulière qui s'est rencontrée pendant peu de temps sur le marché parisien. Cette feuille devait en contenir environ 0.6 °/₀ sur une teneur totale en alcaloïdes de 1.2 °/₀, si l'on prend comme mesure la proportion d'acide cocaïque obtenu par dédoublement de ces alcaloïdes.

Pour isoler la cocamine, on a traité la solution acétique des alcaloïdes bruts chauffée à 50°, par l'ammoniaque et l'éther de pétrole. La cocamine précipitée a été redissoute dans l'acide acétique, et la solution, décolorée par le noir animal, a été traitée comme la première par l'ammoniaque et l'éther de pétrole. On a recommencé cette série d'opérations jusqu'à ce que l'alcaloïde précipité, au lieu de s'offrir en masses résineuses, eut pris l'aspect de flocons franchement cristallins au microscope. On a lavé à l'eau froide et séché à l'air ou à l'exsiccateur à 50° C. Les chiffres trouvés :

C — 67.46	— C — 67.33	— C — 67.17
H — 6.99	— H — 7.09	— H — 7.16
Az — 4.14	—	—

correspondaient suffisamment avec ceux de la formule de la cocaïne, pour que j'aie d'abord regardé la cocamine comme un isomère de celle-là.

L'analyse du chlorhydrate a conduit à d'autres résultats. J'ai reconnu aussi que la base analysée perdait à 120 degrés 1.93 °/₀ d'eau de cristallisation, alors qu'elle ne change pas encore de poids à 90-95° C. Dans un autre essai, la base chauffée à un peu plus de 120°, c'est-à-dire probablement au-dessus de sa température de décomposition (120°), a perdu 2.54 °/° :

La cocamine éprouve encore plus facilement que par la chaleur une décomposition rapide, lorsqu'on la dissout dans les acides chlorhydrique ou sulfurique de moyenne concentration et chauds. Que l'on chauffe la dissolution dans HCl, celle-ci se trouble par le refroidissement, et il se sépare de l'acide ecgonylecocaïque ; si l'action de la chaleur n'a pas été assez ménagée, cet acide à son tour se dédouble en acide cocaïque et en ecgonine.

L'acide ecgonylecocaïque est en flocons blancs jaunâtres, facilement fusibles. Séché à l'air, il a pour formule : $C^{27}H^{29}AzO^6$. On a :

Calculé	Trouvé	
C 69.97	C — 69.33	69.42
H 6.26	H — 6.23	66.12

Très soluble dans l'éther, il se dissout à peine dans l'eau froide à laquelle il communique cependant une réaction acide. Il se dissout facilement dans l'eau de chaux et dans l'ammoniaque ; dans la première solution, il se dédouble assez rapidement en ecgonine et acide cocaïque ; la solution ammoniacale est plus stable : elle fournit des précipités floconneux avec le chlorure cuivrique et le chlorure de baryum. Ce dernier précipité est assez soluble dans l'eau froide, mais moins dans l'eau chargée de chlorure de baryum.

A la description que j'ai donnée autrefois (*loc. cit.*) de l'acide cocaïque et de plusieurs de

ses sels, je n'ai que peu de choses à ajouter. Pour purifier cet acide, il est avantageux de passer par le sel ammoniacal. Déplacé de ce sel par l'acide acétique et recristallisé dans ce même acide (cristallisable) on l'obtient en petits feuillets incolores, brillants, fondant à 266-267°. Liebermann qui avait appelé d'abord cet acide γ-isatropique, et qui plus tard, après que j'ai eu montré son identité avec l'acide cocaïque, l'a baptisé acide α-truxillique, indique son point de fusion à 274°.

Chauffé pendant 30 heures avec de l'acide chlorhydrique concentré de densité 1,189 à 140-160°, l'acide cocaïque se retrouve inaltéré ; il en est de même lorsqu'on le maintient pendant 4 heures à la même température avec un excès de lessive de potasse caustique concentrée. Sous l'action des alcalis fondants, il se transforme en acide β-cocaïque.

La plus simple expression des analyses de cet acide est $C^9H^8O^2$; mais Liebermann ayant déterminé par la méthode de Raoult le poids moléculaire de l'éther amylique correspondant, a montré qu'il convient de doubler cette formule. Mes observations sur l'acide ecgonylecocaïne conduisent à la même conclusion, bien que je n'aie pas réussi à obtenir de sels acides de l'acide cocaïque.

Dans ces conditions, il était intéressant de déterminer le poids moléculaire de la cocamine elle-même qui pourrait être

$$C^{19}H^{23}Az\,O^4 \times 2 = C^{38}H^{46}Az^2O^8$$

Liebermann et Drory, qui ont réalisé la synthèse de la cocamine, écrivent bien sa formule en C^{19} ; mais à l'époque ils considéraient aussi l'acide cocaïque comme étant $C^9H^8O^2$.

J'ai déterminé l'abaissement de température moléculaire de la cocamine, en solution dans le phénol. J'ai opéré avec un phénol fondant à 42.2° et employé au calcul la valeur 69 indiquée par Beckmann. L'alcaloïde étant séché à l'exsiccateur, c'est-à-dire contenant de l'eau (1/2 molécule), on a obtenu :

Grammes de cocamine	Grammes de phénol	Dépression	Poids moléculaires, trouvé
0.191	18.68	0.20°	352
0.381	18.68	0.41°	348
0.565	18.68	0.65°	321

La formule simple $C^{19}H^{23}AzO^4 + 1/2\ H^2O$ conduit au poids moléculaire 338. La formule doublée conduit à 676. L'expérience justifie donc la première.

L'acide cocaïque a été caractérisé par Liebermann comme un polymère de l'acide cinnamique, dont il se distingue cependant, aussi bien que de l'acide allocinnamique, par son indifférence vis-à-vis du permanganate de potasse avec lequel il ne fournit pas trace d'aldéhyde benzoïque.

V. — *Isococamine.*

Les alcaloïdes bruts extraits de la *Trujillococa*, débarrassés de cocaïne et de cinnamylecocaïne, laissent un mélange d'alcaloïdes, qu'on précipite par la soude ou l'ammoniaque, et auxquels Liebermann avait donné le nom d'*isatropylecocaïne*. Ce mélange dédoublé par l'acide chlorhydrique dilué, m'a fourni plusieurs acides dont les uns étaient solubles, les autres insolubles dans l'eau de baryte ou l'eau de chaux, dans la proportion de 2 à 4 des premiers pour 1 des seconds. La proportion avec les alcaloïdes de la coca sud-américaine à feuille large, traités de la même manière, est d'environ 6 : 1. Je ne l'ai pas déterminée pour les autres sortes.

En ce qui concerne spécialement l'*isatropylecocaïne* de Liebermann, cet auteur en a donné des analyses que voici :

Calculé pour		Trouvé		
$C^{19}H^{23}AzO^4+\frac{1}{2}H^2O$	$C^{19}H^{22}AzO^4$	A	B	C
C — 67.45	69.30	67.21	67.93	69.28
H — 7.00	6.99	7.21	7.27	7.24

La substance pour l'analyse *C* avait été séchée complètement dans l'exsiccateur à 45° C. De mon côté, j'ai reconnu que la substance perd à 120 degrés 1.63 et dans un autre essai 1.99 °/₀ d'eau. Je n'ai pas jugé utile, dans ces conditions, de procéder au dosage élémentaire et je me suis attaché à isoler par l'action des solvants l'alcaloïde qui produit par son dédoublement, sous l'influence des acides étendus, l'acide insoluble dans l'eau de baryte, c'est-à-dire l'*isococamine*. J'ai pu seulement constater que cet alcaloïde est un peu plus soluble dans l'éther de pétrole que la cocamine ; mais la petite quantité d'isatropylecocaïne dont je disposais, ne m'a pas permis d'arriver à une bonne séparation.

Dans l'intervalle, cet alcaloïde, dénommé d'abord δ-isatropylecocaïne, puis β-truxilline, a

été obtenu synthétiquement par Lieberman et Drory (*Berichte* 22 p. 681) et la description qu'ils en donnent s'accorde avec mes propres observations sur l'alcaloïde impur.

L'isococamine a la même composition centésimale que la cocamine dont elle diffère d'ailleurs fort peu par l'ensemble de ses propriétés, pouvoir rotatoire, forme et point de fusion de la base, dédoublement par la chaleur.

Je n'ai pas réussi à isoler des produits de ce dédoublement, de l'acide ecgonylisococaïque exempt d'acide isococaïque ; j'ai pu toutefois reconnaître que cet acide est amorphe et se dissout aisément dans l'ammoniaque. Dans la solution ammoniacale, le chlorure de baryum provoque la formation d'un précipité blanc, amorphe, floconneux, d'ecgonylisococaïnate de baryum.

Quant à l'acide isococaïque, il est facile de l'obtenir pur par l'intermédiaire de son sel ammoniacal. Il fond à 200-201°. Non entièrement purifié, il donne des points de fusion variant de 198° à 206°. (Liebermann indique 206°).

Le poids moléculaire de l'acide isococaïque, déterminé dans l'acide acétique cristallisable par la méthode de Raoult, conduit à la formule $C^{18}H^{16}O^4$.

Comme d'un autre côté j'ai trouvé pour le mélange brut (isatropylecocaïne) en solution phénolique des valeurs moléculaires analogues à celle de la cocamine, j'en conclus que l'isococamine a pour formule $C^{19}H^{23}AzO^4 + 1/2\ H^2O$ et qu'elle ne peut pas contenir le radical de l'acide isococaïque, mais bien celui d'un acide de poids moléculaire moitié moindre et égal à $C^9H^8O^2$.

L'acide isococaïque chauffé pendant 10 heures à 180-190° avec de l'acide chlorhydrique fumant de densité 1.189, n'éprouve aucune altération. Les alcalis fondants le transforment en acide β-isococaïque (δ-truxillique de Liebermann).

Les sels qu'il forme avec les bases sont pour la plupart cristallisables ; le sel ammoniacal $C^{18}H^{14}O^4\ (AzH^4)^2 + H^2O$, le sel barytique $C^{18}H^{14}O^4Ba + 2\ H^2O$ et le sel de cuivre $C^{18}H^{14}O^4Cu + 4\ H^2O$ ont été déjà analysés et décrits.

Le sel de sodium qui cristallise aussi très bien, est insoluble dans un excès de lessive de soude. Cette propriété peut servir à séparer approximativement l'acide isococaïque d'avec l'acide cocaïque dont le sel sodique est encore assez soluble dans une lessive de soude à 20 °/₀ de Na OH. On réalise une meilleure séparation en précipitant la solution ammoniacale des deux acides par le chlorure de baryum ou de calcium ; les sels isococaïques de Ba et de Ca sont presque insolubles dans l'eau froide.

VI. — *Homococamine.*

La présence de l'acide homococaïque parmi les produits de dédoublement des alcaloïdes incristallisables, permet de conclure que l'alcaloïde correspondant, l'homococaïne, existe en petite quantité dans la feuille de la *Trujillococa* et de la coca sud-américaine à feuille large.

Après bien des essais infructueux, j'ai réussi à isoler du résidu du traitement de la trujillococa une fraction relativement riche en alcaloïde cherché (1/4 environ, le reste étant formé surtout de cocamine), en admettant toutefois que l'acide homococaïque obtenu par dédoublement provint de l'homococaïne seule, et non d'une autre source éventuelle.

La substance séchée à l'air avait l'aspect de la cocamine. A 115-120°, elle perd 2.29 à 2.39 pour cent de H^2O et donne alors à la combustion 69.49 pour cent de C et 7.06 pour cent de H. Elle a donc une composition analogue, sinon identique à celle de la cocamine.

Lorsqu'on traite par HCl, l'alcaloïde mélangé dit *isatropylecocaïne* ou truxilline, et *qu'*on reprend les acides produits par le dédoublement par l'eau de baryte ou un lait de chaux, l'acide homococaïque se dissout en même temps que l'acide cocaïque. Le mélange de ces acides déplacé par HCl, et redissous dans l'acide acétique glacial, abandonne au refroidissement la majeure partie de l'acide cocaïque, l'acide homococaïque restant dans le liquide mère. On évapore ce dernier à sec, et on reprend le résidu par un peu d'acide acétique ou d'éther qui laisse un résidu d'acide cocaïque. Ainsi obtenu, l'acide homococaïque n'est pas pur ; il retient notamment une petite quantité de substances amorphes dont je n'avais pas réussi autrefois à le débarrasser.

J'ai pu obtenir depuis l'acide homococaïque pur par un autre procédé. Celui-ci consiste à reprendre par l'eau bouillante les acides de dédoublement. Les bases ayant été traitées au préalable par le permanganate de potasse, en milieu sulfurique, pour détruire la cinnamylecocaïne, on obtient de l'extrait aqueux une cristallisation formée d'acides benzoïque, homococaïque et bromo-isococaïque contenant de petites quantités seulement d'acides cocaïque et isococaïque. On recueille sur un filtre et on fait bouillir le résidu à nouveau avec les eaux mères, et ainsi de suite jusqu'à épuisement. A la fin on concentre les eaux mères, on extrait à l'éther les acides dissous et les joint aux cristaux.

Le tout est maintenant chauffé à 80-100° dans un lent courant d'air ; l'acide benzoïque se sublime dans ces conditions à une très petite quantité près. Le résidu est dissous dans l'am-

moniaque et traité par le chlorure de calcium qui précipite les sels calciques des acides isococaïque et homo-isococaïque. La liqueur filtrée, acidulé par HCl, est extraite à l'éther qui dissout les autres acides organiques. Par évaporation spontanée, l'éther abandonne d'abord une petite quantité d'acide cocaïque; à la fin il reste une masse cristalline surtout formée d'acide homococaïque avec des traces d'acides benzoïque et cocaïque. Le premier acide s'obtient, par quelques cristallisations dans l'eau, à un grand état de pureté. Sa composition conduit à la formule $C^9H^8O^2$ ce qui en fait un isomère des acides cocaïque et isococaïque.

	Calculé	Trouvé
C.	72.97	72.90
H.	5.41	5.70

Mais alors que ces derniers acides ont en réalité une molécule double, l'acide homococaïque a bien pour formule moléculaire $C^9H^8O^2$, ainsi que l'a prouvé la détermination de sa valeur moléculaire par la méthode de Raoult, en solution dans l'acide acétique glacial qui est :

Calculé = 148. Trouvé = 154 et 153.

L'acide homococaïque fond à 150° ; il est bien soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial ; peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole. Traité pendant 30 heures à 140° avec de l'acide chlorhydrique de densité 1.189, il se transforme en un acide isomérique, fondant vers 190°, l'acide β-cocaïque.

Chauffé avec une solution de permanganate, cet acide est très peu attaqué, et dans tous les cas, ne donne pas trace d'essence d'amandes amères ; il est donc isomère des acides atropique, cinnamique et allocinnamique.

Il est bien soluble dans les alcalis, l'ammoniaque, l'eau de baryte ou de chaux ; lorsqu'on le déplace par un acide, de l'une de ces solutions assez concentrées, il se sépare sous forme d'huile qui cependant se concrète bientôt en masse cristalline. Si, au contraire, la solution est étendue, l'addition d'un acide minéral y produit un trouble laiteux qui disparaît, pour faire place à un dépôt de petites aiguilles.

Les sels de cet acide ne paraissent pas cristalliser.

Le sel ammoniacal reste en résidu amorphe à l'inspiration spontanée de sa solution.

Le sel de chaux ressemble à de la craie ; il est bien soluble dans l'eau.

Le sel de plomb, obtenu en précipitant le sel d'ammoniaque par l'acetate de plomb, est un précipité floconneux, blanc, devenant peu à peu dense et anhydre. On a :

Calculé pour $(C^9H^7O^2)^2$ Pb	Trouvé
Pb — 41.31	Pb — 41.61

Le sel de cuivre est un précipité amorphe d'un beau vert. Séché à 120° il est anhydre.

Calculé	Trouvé
Cu — 17.74	Cu — 18.03 à 18.15

Mais, préparé à froid et séché à l'air, il contient 3 H^2O.

Calculé	Trouvé
Cu — 15.01	Cu — 15.05
3 H^2O — 12.63	3 H^2O — 12.72

Le sel d'argent est en flocons blancs, amorphes, indifférents à la lumière.

L'éther méthylique, obtenu en chauffant la solution méthylique de l'acide avec un peu d'acide chlorhydrique, est une huile, encore liquide à 0°, de couleur jaune pâle, paraissant distiller sans décomposition, soluble dans la plupart des solvants neutres, et se saponifiant facilement par ébullition avec les lessives alcalines. On a :

	Calculé pour $C^9H^7O^2.CH^3$	Trouvé
C	74.07	73.79
H	6.17	6.21

Acide nitro-homococaïque.

Bouilli avec de l'acide nitrique de densité 1.152, l'acide homococaïque s'y dissout peu à peu, et se nitre en partie. Pour arriver à le nitrer en totalité, il faut le chauffer avec de l'acide nitrique fumant de densité 1.52. Purifié par cristallisation dans l'acide acétique à 50 °/₀ il se

présente en fines aiguilles, légèrement jaunâtres, anhydres, fondant à 226°. L'analyse indique pour $C^9H^7(AzO^2)O^2$.

	Calculé	Trouvé
C	55.96	55.96
H	3.63	4.24

Les sels de sodium et de potassium sont bien solubles et amorphes. Neutralisé exactement par l'ammoniaque et traité par une solution de nitrate d'argent, il donne un précipité se déposant mal et très difficile à filtrer, qu'on n'a pu avoir assez pur pour l'analyse. La solution ammoniacale précipite avec $Cu\,Cl^2$ des flocons verts; avec l'acétate de plomb, des flocons blancs. Elle ne donne rien avec le chlorure de baryum.

VII. — *Homo-isococamine,*

J'ai encore moins réussi dans mes tentatives pour isoler l'homo-isococamine que pour l'homo-cocamine. Cependant, l'existence de cet alcaloïde me semble démontrée, du reste par la présence de l'acide homo-isococaïque parmi les produits de dédoublement des alcaloïdes de la feuille de coca. A en juger par la proportion de cet acide, l'homo-isococamine ne doit exister qu'en très faible quantité aussi bien dans la coca à large feuille que dans la *Trujillococa.*

Je n'ai pu préparer cet alcaloïde en proportion assez grande pour étudier même approximativement ses propriétés.

Tout ce que l'on en peut dire, c'est que, sous l'action de l'acide chlorhydrique il fournit, comme produit de dédoublement, au lieu d'acides benzoïque, cinnamique, cocaïque, isococaïque ou enfin homococaïque, un acide spécial, l'acide homo-isococaïque.

Je l'ai isolé du sel calcaire précipité, comme il a été expliqué au paragraphe précédent, par additionde $CaCl^2$ à la solution ammoniacale des acides déjà purifiés par certains traitements préalables. On l'extrait de ce sel calcaire acidulé, au moyen de l'éther. Ce solvant abandonne à l'évaporation, le mélange des acides isococaïque et homo-isococaïque que l'on sépare par l'acide acétique moyennement dilué qui dissout facilement le second de ces acides moins bien que le premier.

L'acide homo-isococaïque se présente en longues aiguilles incolores, fondant à 162°, un peu solubles dans l'eau bouillante, mieux dans l'éther, et très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. Il est anhydre et répond à la formule $C^9H^8O^2$. Je n'avais pas assez de substance pour procéder à une détermination du poids moléculaire.

APPENDICE

I. *Acide β-cocaïque.*

Nous avons dit plus haut que l'acide homo-cocaïque, chauffé avec de l'acide chlorhydrique fumant pendant assez longtemps, se métamorphose en un acide à point de fusion plus élevé. Cet acide que j'ai nommé β-cocaïque, se forme plus facilement et par une réaction quantitative par l'action de la potasse fondante sur l'acide cocaïque. Liebermann, qui avait déjà traité l'acide cocaïque par la potasse, n'avait obtenu à côté d'une petite quantité d'une substance qu'il n'a pas purifiée, que de l'acide benzoïque et de l'acide acétique. Pour aboutir à ces termes, la réaction devait nécessairement s'accompagner d'un dégagement d'hydrogène. Dans mes expériences, je n'ai rien observé de pareil, ni dégagement d'hydrogène, ni formation d'acide benzoïque ou acétique. La réaction se passe à température assez élevée; on arrête l'expérience lorsqu'un échantillon de la cuite montre que l'acide organique déplacé par HCl est facilement soluble dans l'éther. On dissout le produit dans l'eau, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, et on extrait l'acide organique avec l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation, en masse cristalline. On recristallise dans l'eau bouillante.

L'acide β-cocaïque pur fond à 189°; il est anhydre. Sa composition élémentaire est la même que celle des acides cocaïque, isococaïque, homococaïque et homo-isococaïque :

Calculé	Trouvé
C = 72.97	C = 73.05
H = 5.41	H = 5 51

La détermination du poids moléculaire conduit à doubler la formule $C^9H^8O^2$. On a, en effet :

Solvant	Substance	Dépression	Poids mol. calculé pour $C^9H^8O^2$	Poids mol. calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$	Poids trouvé.
15 gr. 79 acide acétique.	0.2685	0.24°	148	296	272
15 79 —	0.5045	0.435°	148	296	286

L'acide β-cocaïque est donc un isomère de l'acide cocaïque. Il cristallise de l'éther ou de l'alcool étendu en longues aiguilles incolores. Il est peu soluble dans la benzine et la ligroïne.

Le permanganate l'attaque à peine, et aucune trace d'essence d'amandes amères ne prend naissance dans cette réaction. Il résiste aussi à un haut degré à la potasse fondante. L'acide nitrique fumant et chaud le transforme en dérivé nitré.

L'acide β-cocaïque neutralisé exactement à l'ammoniaque ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum ; il en donne un avec le chlorure cuivrique et avec le nitrate d'argent.

Son sel potassique est en prismes brillants, très solubles dans l'eau froide.

Le sel cuivrique, en flocons bleus verts prenant peu à peu l'état cristallin en même temps que leur couleur passe au vert franc, contient $2H^2O$ qui ne s'en vont totalement qu'à 160°. En même temps, la nuance du sel passe au bleu foncé.

Calculé pour $C^{18}H^{14}O^4Cu \times 2\,H^2O$	Trouvé
Cu — 16.21	Cu — 16.13
$2\,H^2O$ — 9.15	$2\,H^2O$ — 9.17

Le sel d'argent, en flocons blancs amorphes, devenant plus tard cristallin, ne s'altère pas à la lumière. Il est anhydre.

Calculé pour $C^{18}H^{14}O^4Ag^2$	Trouvé
Ag — 42.35	Ag — 42.01 et 42.24

L'éther méthylique est une huile un peu jaunâtre, assez mobile à 20-30°.

L'acide nitro-β-cocaïque obtenu comme l'acide nitroho-mococaïque, est en prismes jaune pâle fondant à 252°, très solubles dans l'alcool, le chloroforme, peu solubles dans l'eau. Il est anhydre. On a :

Calculé pour $C^{18}H^{24}(AzO^2)^2O^4$	Trouvé
C — 55.96	C — 55.79
H — 3.63	H — 3.99

Ce nitrodérivé est donc un polymère de l'acide nitro-homococaïque. Son sel ammoniacal n'est pas précipité par $BaCl^2$, mais bien par le chlorure cuivrique, l'acétate de plomb et le nitrate d'argent.

II. *Acide β-isococaïque* (*δ-truxillique*).

Obtenu en partant de l'acide isococaïque, par les mêmes moyens que l'acide β-cocaïque en partant de l'acide cocaïque, cet acide est isomérique du précédent.

Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$	Trouvé
C — 72.97	C — 72.95
H — 5.41	H — 5.63
Poids mol. (d'après Raoult) — 2.96	Poids mol. 265 et 270

Ses propriétés ressemblent beaucoup à celles de l'acide β-cocaïque, dont il se distingue surtout par son point de fusion situé à 172° (174° d'après Liebermann).

Sa solution ammoniacale concentrée donne par addition de $BaCl^2$ de petits prismes brillants d'un sel de baryte à 4 molécules de H^2O.

Le sel de cuivre est en flocons verts-bleus, et ressemble en toutes ses modifications au sel correspondant de l'acide isococaïque.

Le dérivé nitré, en petits prismes à peine jaunâtres, fond à 226°.

VIII. — *Benzoyl-pseudotropéine.*

Giesel a isolé le bromhydrate de cet alcaloïde des feuilles de coca de Java où il accompagne la cocaïne, la cocamine et la cinnamylcocaïne. Le procédé le plus commode pour l'isoler, consiste à précipiter les alcaloïdes de leur solution dans l'acide chlorhydrique, par un très petit excès d'ammoniaque ; la benzoyl-pseudotropéine reste dissoute : on l'extrait en ajoutant un excès de soude et agitant avec de l'éther. Ce dernier laisse à l'évaporation un produit rougeâtre, presque liquide, que l'on dissout dans l'alcool ; la liqueur saturée d'acide chlorhydrique, fournit des cristaux de chlorhydrate de benzoyl-pseudotropéine que l'on purifie par recristallisation dans l'alcool.

La benzoyl-pseudotropéine cristallise par évaporation spontanée de sa solution éthérée, en grandes tables blanches fondant à 48° (49° suivant Liebermann).

L'analyse conduit à la formule $C^{15}H^{19}AzO^2$.

Le chlorhydrate se sépare de sa solution alcoolique en grands rhomboèdres. Sa solution aqueuse est optiquement inactive. Il est anhydre et fond à 269° (271° Liebermann).

Son sel de platine est en petites aiguilles jaune pâle, peu solubles dans l'eau, anhydres.

Action de l'iodure de méthyle. — Une solution méthylique de benzoyl-pseudotropéine, additionnée d'un petit excès d'iodure de méthyle, fournit de magnifiques cristaux incolores de méthyliod-hydrate de benzoyl-pseudotropéine, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud. On a pour :

$C^{15}H^{19}AzO^2\ CH^3I$ Calculé	Trouvé
I — 32.79	I — 32.77

Le chlorométhylate correspondant, obtenu en faisant digérer la solution de l'iodométhylate avec du chlorure d'argent récemment précipité, est en aiguilles incolores ou en prismes durs, anhydres.

Calculé $C^{15}H^{19}AzO^2\ CH^3Cl$	Trouvé
Cl — 12.01	Cl — 12.29

Il fournit un sel double platinique en aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau froide et contenant 2 molécules de H^2O.

	Calculé $(C^{15}H^{19}AzO^2CH^3Cl)^2\ PtCl^4 + 2\ H^2O$	Trouvé
Pt	20.36	20.64
2 H^2O	3.74	3.71

Le sel double aurique correspondant est un précipité cristallin, anhydre.

Calculé : Au 32.93 ; trouvé : Au 33.87.

L'iodométhylate traité par l'hydrate d'argent fournit une solution incolore à réaction fortement basique : cet ammonium est incristallisable.

Dédoublement de la benzoyl-pseudotropéine par l'acide chlorhydrique. — D'après Liebermann, les produits de ce dédoublement sont l'acide benzoïque et une base qui serait identique avec la pseudotropine de Ladenburg. Nos recherches ont montré la non-identité de ces deux bases, la pseudotropine de Ladenburg, que j'ai nommée *oscine*, ayant une autre composition que l'alcaloïde résultant de l'hydratation de la benzoyl-pseudotropéine.

Celle-ci étant dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, se dédouble immédiatement. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. Après avoir extrait le reste de cet acide à l'éther, on abandonne la solution chlorhydrique dans un cristallisoir, on redissout la masse cristalline formée dans l'eau, on ajoute un excès de soude et extrait au chloroforme. La solution chloroformique abandonne la pseudotropine en prismes incolores fondant à 108°, un peu hygroscopiques. Cette base offre d'ailleurs tous les caractères décrits par Liebermann et possède la composition $C^8H^{15}AzO$ indiquée par cet auteur, et confirmée d'ailleurs par son mode de formation.

Le chlorhydrate de pseudotropine est en longues aiguilles incolores, très hygroscopiques.

Le sel double platinique se présente en belles tables rouges orangées, brillantes, assez solubles dans l'eau, même à froid. Le sel cristallisé se ternit en perdant de l'eau à 110° ; anhydre, il fond à 206°.

Le sel chloro-aurique est en feuillets jaunes fondant à 202° (225° d'après Liebermann).

La pseudotropine fournit un iodométhylate en cristaux rhomboedriques incolores, anhydres, fondant à 270°. On a :

Calculé pour $C^8H^{15}AzO\ CH^3I$	Trouvé
I — 44.47	I — 44.55

Le chloro-méthylate correspondant ressemble au sel précédent. Il est anhydre.

Calculé	Trouvé
Cl — 18.44	Cl — 18.29

Le sel chloroplatinique chlorométhylé est en petits prismes à facettes multiples ; il est anhydre et fond à 216°.

L'ammonium obtenu en faisant agir l'hydrate d'argent sur le chlorométhylate donne une solution incolore qui brunit par évaporation dans le vide.

IX. — *Hygrine.*

Sous ce nom, Woehler a dénommé un alcaloïde volatil que Lossen aurait extrait des eaux mères de la cocaïne de la coca à feuille large. Cet auteur avait employé comme solvant l'alcool amylique. Plus tard, ayant repris ces extractions avec l'éther, il n'avait plus retrouvé ni en

quantité ni en qualité l'hygrine de ses premières publications (*Liebig's Annalen*, 133, p. 352).

D'après Bignon (*Pharm. Journ. and Trans.*), la feuille de coca saine ne contient d'alcaloïde volatil dans aucune de ses variétés.

De mon côté j'ai bien extrait de petites portions d'alcaloïdes volatils dans le traitement en grand des feuilles de coca. Mais j'ai pu m'assurer par la suite que ces bases (l' « hygrine » ou, comme je l'ai appelée la « fluoroline ») proviennent uniquement des solvants appliqués au traitement. Je crois donc, malgré les assertions contraires de Lossen et de Giesel (*Pharm. Ztg.*, 36, p. 419), et d'accord avec Bignon, que l'hygrine n'existe pas en réalité dans la feuille de coca.

DEUXIÈME PARTIE

SUBSTANCES INDIFFÉRENTES DE LA FEUILLE DE COCA

Parmi les substances indifférentes de la feuille de coca, on ne connaît que la cire de coca, analysée par Niemann (*Chem. Centralbl.*, 1860, p. 858), qui y a trouvé en moyenne 80.2 % de carbone et 13.4 % d'hydrogène, et l'a considérée comme analogue, sinon identique avec la cire d'herbe et la cire de syringa de Mulder.

Avant de parler de la cire de coca, je mentionnerai une matière colorante que j'ai rencontrée il y a six ans dans une feuille de coca de Bolivie de nuance rouge. Les feuilles contusées ont été humectées d'ammoniaque alcoolique et extraites à l'éther de pétrole. En traitant ce solvant par un acide dilué, on a observé à la surface de contact des deux liquides la formation d'un précipité rouge minium, cristallin, que l'on a séparé et examiné à part. Ce précipité se dissolvait un peu dans l'alcool chaud, mieux dans l'acétone d'où il avait cristallisé en beaux feuillets rouges de feu par transparence, rouges foncés ou bleus d'acier, suivant l'incidence, à la lumière réfléchie. Voici ses caractères :

Cette substance est peu soluble dans l'ammoniaque, point dans la soude caustique, facilement soluble au contraire dans l'éther, le chloroforme, l'acétone bouillant, l'acide acétique cristallisable. La solution alcoolique de la matière colorante n'est pas modifiée par l'acide chlorhydrique à froid ; à chaud, la nuance virait au vert. L'acide nitrique concentré l'attaque et la détruit à chaud. L'acide sulfurique concentré la dissout en beau bleu.

Conservée même dans l'obscurité, cette substance se détruit entièrement et se transforme en une masse grise amorphe, soluble dans SO^4H^2 en gris vert, soluble également dans l'alcool et l'acétone chauds d'où elle se sépare, par évaporation spontanée du solvant, en flocons verdâtres, amorphes.

Je n'ai pu procéder en temps utile à l'analyse de cette intéressante et belle substance que j'ai trouvée, après un laps de temps assez court, déjà profondément altérée. Malgré toutes mes recherches, je n'ai jamais pu la retrouver depuis ; mais des caractères observés il résulte, suivant toutes probabilités, que j'avais affaire à de la *carotine*.

Quant à la cire de coca, mes recherches m'ont appris que les cires extraites des feuilles de la *Trujillococa*, de la coca à larges feuilles du Sud-Amérique et de la coca à feuilles minces de Java sont d'espèces différentes.

A. — *Cire de la trujillococa.*

Cette cire est la plus facile à isoler. La feuille finement divisée a été humectée avec de la lessive de soude carbonatée, et extraite à l'éther de pétrole. Après avoir éliminé les alcaloïdes par battage avec de l'acide sulfurique, on a distillé le solvant avec un peu d'eau. Il est resté une masse poisseuse verte qui a durci à froid. Par des extractions répétées à l'alcool bouillant, on en a extrait la cire qui se sépare de la liqueur alcoolique en petits agrégats mamelonés tandis que la substance résineuse verte reste dissoute. Des cristallisations répétées permettent d'obtenir cette cire parfaitement blanche. Toutefois, dans cet état, elle n'est pas encore pure, car en la reprenant par l'éther, celui-ci a laissé une substance cristallisée en petits feuillets (B) que l'on a séparée par filtration.

Le résidu d'évaporation de l'éther a encore été cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, puis analysé. En tenant compte des produits de dédoublement de cette cire, je lui attribue la formule $C^{46}H^{80}O^2$. On a :

Calculé	Trouvé
C — 83.02	C — 83.12
H — 11.95	H — 12.04

Cette substance, qui n'est autre que la palmétyle β-amyrine, se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, la benzine, l'alcool et l'acétone chauds, peu dans

l'alcool froid, pas du tout dans l'ammoniaque et dans les lessives alcalines. Pour la solution dans la benzine, on a trouvé :

$$[\alpha] D = + 54.5^\circ$$

L'anhydride acétique dissout cette cire sans la modifier en apparence ; après refroidissement, la plus grande partie de la substance cristallise. Si l'on ajoute à cette solution (environ 1^{cc}), une à deux gouttes d'acide sulfurique concentré, elle se colore en rouge pourpre.

Son point de fusion est situé à 75°. La potasse alcoolique la saponifie facilement en :

a) *Acide palmitique.* — Caractérisé par son point de fusion, 62°, sa forme cristalline, et par l'analyse qui concorde avec la théorie pour $C^{16}H^{32}O^2$:

Calculé	Trouvé
C — 75.00	C — 74.73
H — 12.50	H — 12.59

b) *β-amyrine.* — L'extrait éthéré abandonne une masse rayonnée que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool chaud. L'analyse conduit à la formule $C^{30}H^{50}O$:

Calculé	Trouvé	
C — 84.50	à 84.83	C — 84.40
H — 11.73	à 11.93	H — 11.76

Le pouvoir rotatoire en solution dans la benzine a été trouvé pour $p = 5$ et $f = 15°$.

$$[\alpha] D = + 94.2^\circ$$

En solution dans l'anhydride acétique, cet alcool s'éthérifie sans peine à 100°.

Le dérivé acétylé fond à 236°, et répond à la formule $C^{30}H^{49}O.\ C^2H^3O$.

Calculé	Trouvé
C — 82.05	C — 81.44
H — 11.11	H — 11.15

Le dérivé benzoylé en petits prismes fondant à 228°, a été analysé :

Calculé pour $C^{30}H^{49}O\ C^7H^5O$	Trouvé
C — 83.77	C — 83.16
H — 10.18	H — 10.22

Ces analyses, les points de fusion de l'alcool et de ses éthers, ainsi que l'ensemble de ses propriétés identifient cette substance avec la β-amyrine.

La partie principale de la cire du trujillococa est donc formée par l'éther palmitique de la β-amyrine.

B. — *Cire de la coca du Pérou et de la Bolivie.*

La cire des cocas à larges feuilles de l'Amérique du Sud, extraite par les mêmes moyens que la précédente, fond vers 69-70°. Niemann, qui a sans doute eu affaire à cette cire, indique 70°. Toutefois les chiffres que j'ai trouvés à la combustion ne s'accordent pas avec ceux de Niemann, et diffèrent d'ailleurs, par un excédent en carbone et surtout en hydrogène, de ceux de la cire de la trujillococa (Trouvé : C = 84.01 ; H = 13.13).

On a reconnu que cette cire contient des quantités assez fortes du corps peu soluble dans l'éther que nous avons signalé plus haut (B).

N'ayant pas réussi à séparer nettement ce corps, j'ai saponifié la cire mélangée. Comme acide, je n'ai trouvé que de l'acide palmitique. La solution éthérée provenant de l'extraction directe, avant acidification, du produit saponifié, a abandonné à l'évaporation un mélange de β-amyrine et du corps B. Par recristallisations dans l'alcool absolu chaud, ce dernier s'obtient assez facilement pur.

La solution de la β-amyrine dans l'anhydride acétique, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique développe une coloration rouge. Cette réaction très sensible permet de reconnaître que le corps B qui ne donne aucune coloration, dans ces conditions, est débarrassé de β-amyrine.

En dehors de ces deux corps, que l'on a pu séparer assez exactement, on n'a point trouvé d'autres produits de saponification.

L'analyse du corps B conduit à la formule $C^{53}H^{106}O$; on a :

Calculé.	Trouvé.	
C — 83.90	C — 83.58	à 83.76
H — 13.99	H — 13.93	à 14.19

Ce corps est donc sans doute la cérotinone étudiée par Brückner (*Journal prakt. ch.* 57, p. 17) qui offre la même composition.

La kétone extraite de la coca est en petits feuillets blancs, fondant à 66°, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole bouillants, mais peu dans ces mêmes véhicules froids. Elle est insoluble dans l'eau, dans les lessives alcalines, et n'est pas attaquée par les alcalis fondants.

Les anhydrides acétique ou benzoïque la dissolvent à l'ébullition mais sans l'altérer. Sa solution alcoolique additionnée de phénylehydrazine se colore peu à peu, à chaud, en brun-jaunâtre, mais sans déposer la substance colorante par le refroidissement.

Chauffée avec du bichromate, en solution sulfurique, elle est attaquée lentement avec dégagement de gaz carbonique et d'une odeur cireuse, et non butyreuse comme l'a observé Brückner, dans les mêmes conditions, avec la cérotinone préparée par distillation du cérotinate de plomb. D'ailleurs cette dernière fond à 62°. Cette différence peut tenir à une impureté ; mais elle pourrait aussi être attribuée à ce que ces deux cérotinones ne sont pas en réalité identiques.

Dans le doute, et jusqu'à plus ample informé, je propose de nommer β-cérotinone, celle que j'ai extraite des feuilles de coca.

C. — *Cire de la coca de Java.*

Isolée comme les précédentes, cette cire a donné à l'analyse des chiffres C = 83.55 H = 13.96 voisins de ceux de la cérine (C = 82.32 H = 13.71). Les essais préalables ont permis de constater qu'il y a bien de la cérine parmi les constituants de cette cire, mais qu'elle n'en représente qu'une petite partie qui se retrouve dans la portion insoluble du traîtement de la cire par l'éther froid. De même, on a reconnu la présence d'un corps donnant une coloration rouge par addition d'acide sulfurique à la solution dans l'anhydride acétique.

Par des traîtements à l'éther froid on a divisé la cire en plusieurs fractions :

a) *Partie bien soluble dans l'éther froid.* — La distillation de la liqueur éthérée a laissé un résidu cristallin qui, purifié par recristallisation dans l'alcool, fondait à 70° environ. On l'a saponifié et caractérisé parmi les produits trois substances seulement : savoir la β-amyrine, la β-cérotinone et l'acide palmitique.

La partie facilement soluble dans l'éther de la cire examinée est donc constituée de pal. mityle β-amyrine et de β-cérotinone, c'est-à-dire analogue à la cire des cocas sud-américaine s

b) *Partie insoluble dans l'éther froid.* — Les essais de séparation immédiate de cette fraction n'ayant donné aucun résultat, on a saponifié comme précédemment. Le produit a été traité de la façon suivante :

La distillation de l'extrait éthéré des savons non décomposés a laissé un résidu cristallin qu'on a pu séparer par l'éther de pétrole en deux fractions ; la partie soluble dans ce véhicule était formée essentiellement de β-amyrine mélangée d'un peu de β-cérotine. La partie peu soluble dans l'éther de pétrole froid s'est trouvée contenir un acide faible que j'appelle *acide oxycérotique* dont l'analyse a conduit à la formule $C^{27}H^{54}O^3$.

Calculé.	Trouvé.	
C — 76.05	C — 75.74	75.85
H — 12.67	H — 13.01	13.04

L'acide oxycérotique se dissout facilement dans l'alcool et l'éther de pétrole chauds. De ce dernier solvant il se sépare en mamelons cristallins. Il est très peu soluble dans l'éther froid, un peu plus dans l'éther chaud d'où il se dépose en ramifications. Il fond à 82°. A haute température, il dégage une odeur cireuse.

Sa solution alcoolique n'offre pas de réaction acide ; cependant la substance se dissout dans les lessives alcalines concentrées ; elle n'éprouve aucune modification par fusion avec les alcalis. Traitée par l'anhydride acétique, à 100°, elle perd à la longue les éléments d'une molécule d'eau ; mais aussitôt après dissolution dans ce réactif, elle se sépare inaltérée au refroidissement.

L'analyse de ce dérivé concorde avec la formule $C^{27}H^{52}O^2$.

Calculé.	Trouvé.
C — 79.41	C — 79.05
H — 12.74	H — 12.92

Cette substance qui fond à 70° est également un acide que j'appelle acide cérotolique. Je n'ai pas réussi à en préparer des sels de composition constante. L'action des lessives alca-

lines ne paraît pas le retransformer en acide oxycérotinique; il semblerait, d'après cela, appartenir à la série oléïque.

Après décomposition des savons de la fraction *b*, le produit, contenant à côté des acides de la saponification une certaine quantité de corps peu solubles dans l'éther, non enlevés au premier traitement, a été de nouveau divisé en deux fractions : l'une facilement soluble, l'autre presque insoluble dans l'éther à froid.

α *Examen de la partie soluble.* — L'extrait éthéré laisse à l'évaporation un résidu fusible à basse température, très soluble dans l'alcool d'où il se sépare en masses mamelonées formées de petits feuillets. Cette substance s'est présentée sous le même aspect, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Son point de fusion, 54°, et l'analyse élémentaire, ont permis de l'identifier avec l'acide myristique $C^{14}H^{28}O^2$.

Calculé.	Trouvé.
73.68	73.75
12.28	12.28

β *Examen de la partie très peu soluble dans l'éther froid.* — Ce résidu ressemblait à l'acide oxycérotinique et fondait, comme ce dernier, vers 82° : on l'a cependant saponifié, et l'on a reconnu d'une part de l'alcool cérylique, d'autre part de l'acide cérotique.

Le premier a été identifié par son point de fusion 78°, par l'ensemble de ses propriétés, et par l'analyse élémentaire.

Calculé pour $C^{27}H^{56}O$	Trouvé.
C — 81.81	C — 81.83
H — 14.04	H — 13 91

enfin par l'examen de son éther acétique p. f. 62° C.

On a éprouvé beaucoup de difficultés pour isoler l'acide cérotique et le débarrasser des dernières traces de soude ou de potasse employées à la saponification Le savon, insoluble dans l'éther, se décompose très incomplètement par l'acide chlorhydrique. Je l'ai traité en présence d'éther de pétrole chaud par l'acide sulfurique étendu. L'acide qui s'est séparé par refroidissement a été recristallisé dans une grande quantité d'éther chaud qui l'abandonne à l'évaporation en petits cristaux grenus. On a :

Calculé pour $C^{27}H^{54}O^2$	Trouvé.
C — 79.02	C — 79.00
H — 13.17	H — 13.81

Cet acide est peu soluble dans l'éther ; il fond à 81°, point de fusion indiqué par Brodie pour l'acide cérotique pur. Nafzger (*Liebig's Annalen* 224, p. 233), a trouvé, pour l'acide cérotique extrait de la cire d'abeilles, le point de fusion 78°. Il n'est donc pas bien démontré que sous le nom d'acide cérotique, on n'ait pas confondu deux acides différents.

Une caractéristique remarquable de l'acide extrait de la feuille de coca, c'est qu'ayant en solution alcoolique une réaction acide à peine sensible, il retient les substances minérales, notamment la soude et la potasse, avec une énergie telle qu'on arrive avec beaucoup de difficulté à l'en débarrasser.

Le sel de sodium se précipite en flocons lorsqu'on mélange la solution alcoolique de l'acide avec de la soude alcoolique. Ce sel contient théoriquement 5.4 °/₀ Na ; j'ai trouvé 5.2 °/₀.

D'après l'ensemble de ces études, la cire de coca de Java contient donc de la palmityle β-amyrine, de la β-cérotine, de la cérine, un éther myristique et sans doute un éther d'un acide oxycérotique.

L'éther myristique est, selon toutes apparences, la myristile β-amyrine.

Résumé et conclusions.

En raison du grand nombre de substances dont la présence a été signalée jusqu'ici dans la feuille de coca, il ne sera pas inutile de résumer ici, d'après les observations de tous les expérimentateurs qui s'en sont occupé ce que nous savons actuellement sur ce sujet.

On trouve :

La cocaïne : dans toutes les variétés de coca, en quantité dominante dans les cocas à larges feuilles du Pérou et surtout de la Bolivie.

La cinnamylecocaïne : en proportion assez forte dans la trujillococa, dans la coca de Java et la coca des Indes anglaises ; en petites quantités, quelquefois, dans les feuilles larges du Pérou et de la Bolivie.

La cocamine : dans toutes les variétés de coca, mais spécialement dans la sorte dite de Paris, la Trujillococa et les provenances javanaises et indiennes.

L'isococamine : probablement dans toutes les sortes, mais spécialement dans la trujillococa.

L'homococamine : en petite quantité dans les cocas sud-américaines ; pas dans ceux du Vénézuela.

L'homo-isococamine : cet alcaloïde présumé se trouverait, toujours en très faibles proportions, dans les cocas sud-américaines.

La benzoylepseudotropéine : Dans le coca de Java.

Autres alcaloïdes amorphes, non volatils, encore mal caractérisés dans lo coca de Java et sans doute aussi dans d'autres variétés.

Acide cocatannique (Niemann) extrait de la coca à larges feuilles du Pérou et de la Bolivie. Ce tannin ou un analogue existe probablement dans d'autres sortes.

La cocétine : composé analogue à la quercétine $C^{17}H^{22}O^{10} + 2 H^2O$ (qui a été aussi appelé acide cocatannique) extrait par Warden du coca des Indes anglaises.

La carotine : dans une coca de Bolivie.

Palmityle–β-amyrine : cocas javanaises et sud-américaines.

β-cérotinone : mêmes variétés.

Ecyristyle-β-amyrine : coca Javanais.

Cerine (*cérotate de céryle*) : dans le même.

Acide oxycérotique : probablement combiné à un alcool dans le même.

En ce qui touche l'homococamine et l'homo-isococamine, nous n'avons d'autres preuves de leur existence que la présence d'acides spéciaux correspondants, les acides homococaïque et homo-isococaïque, dans les produits de dédoublement des alcaloïdes mélangés des eaux-mères du traitement de certaines sortes de coca. Toutefois cette preuve doit nous suffire aussi longtemps qu'on n'aura pas démontré l'inexactitude de l'assertion de Liebermann et Drory, à savoir que la cocamine ne donne, par dédoublement sous l'action de l'acide chlorhydrique, *que de l'acide cocaïque*, et que l'isococamine ne donne, dans les mêmes conditions, que de *l'acide isococaïque* (abstraction faite des produits intermédiaires les acides ecgonylecocaïque et ecgonyle-isococaïque).

J'ai déjà dit que la cocaïne dextrogyre admise par Liebermann n'existe pas en réalité.

Quant aux bases volatiles, l'hygrine et la fluoroline, que quelques auteurs avaient isolées des alcaloïdes de diverses cocas, nous avons donné la preuve que ces bases n'existent pas dans la feuille de coca et qu'elles proviennent des solvants employés à l'extraction et au traitement des alcaloïdes.

De même la cholestérine ou des substances analogues, que beaucoup de savants affirment se rencontrer dans tous les organes végétaux contenant de la chloropylle, ne paraissent pas exister dans la feuille de coca. A cet égard, je ferai observer que la β-amyrine ne doit pas être rangée parmi les cholestérines, mais bien plutôt prendre place, avec un certain nombre d'autres alcools supérieurs qui se trouvent dans les végétaux, dans un groupe spécial que j'appellerai pour la commodité groupe amyrique. Les corps de ce groupe se distinguent des cholestérines, parceque leur solution chloroformique ne donne, sous l'action de l'acide sulfurique de poids spécifique 1.74, aucune réaction colorée ou une réaction colorée à peine visible. La réaction de Liebermann (coloration rouge ou violette de la solution dans l'anhydride acétique par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique) s'applique aux deux groupes, comme l'a déjà montré Lewkowitsch (*Bericht* 25, p. 66) pour certaines résines qui se rapprochent sans doute plus du groupe amyrique que des cholestérines.

Pour être complet et impartial, nous devons renvoyer le lecteur à une note de M. Liebermann, publiée depuis dans les *Annales* de Liebig, où l'auteur expose ses revendications pour lesquelles nous n'avons pas à prendre partie.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 novembre 1893. — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Chambrelent, membre de la section d'économie morale, mort dans sa 81e année, le 13 novembre.

— M. Edm. Perrier présente le troisième fascicule de son *Traité de Zoologie*.

— M. Chassy soumet à l'Académie le projet d'un système d'aubes articulées pour bateaux.

— M. Juhle adresse un complément à sa note sur l'emploi de la colophane pour le durcissement des plâtres.

— M. Rollet, nommé correspondant dans la Section de Médecine et Chirurgie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— M. Leroy de Kéraniou prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la Section de Géographie et de Navigation.

— Sur l'étoile nouvelle de 1892 T Aurigol 1953. Chandler, par M. G. Bigourdan. Note communiquée par M Tisserand.

— Observations des Comètes 1893 II (Rordame) et c 1893 (Brooks 1893 oct. 16) faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest) par M. G. Bigourdan. Communiqué par M. Tisserand.

— Eléments de la Comète Brooks (1893 octobre 16) Note de M. Schulof, présentée par M. Tisserand.

— Contrôle des tourillons d'un instrument méridien, par la méthode de M. Fizeau. Note de M. Maurice Hamy.

— Mesure du pouvoir absorbant pour la lumière de lames minces possédant la réflexion métallique. Note de M. Salvador Bloch.

— Détermination du poids atomique véritable de l'hydrogène. Note de M. G. Hinrichs.

Cette note est une critique de la détermination des poids atomiques de l'hydrogène. L'auteur, en prenant pour base de ses calculs l'admirable série des déterminations de Dumas sur la synthèse de l'eau, a trouvé au moyen de la méthode limite, que la valeur absolue du rapport de l'hydrogène à l'oxygène est rigoureusement égale à 1 : 16. Les valeurs moyennes donnent des erreurs résiduelles; or il ne faut pas se fier aux valeurs moyennes, il faut considérer les valeurs individuelles obtenues; les erreurs rési- duelles font fonction du poids absolu employé.

— Sur l'émétique de baryte. Note de M. E. Maumené.

L'auteur cherche à expliquer les anomalies que présente l'émétique de baryte, et qu'avaient constatées Dumas et Piria. Pour cela il admet que l'acide tartrique anhydre s'unit avec des poids de bases en un des rapports de sa loi générale des actions des mélanges.

— Sur la production du saccharose pendant la germination de l'orge. Note de M. L. Lindet. — Les résultats obtenus confirment ceux publiés par MM. Brown et Morris, en étudiant la germination des grains d'orge au point de vue physiologique ; c'est-à-dire que l'amidon diminue progressivement dans l'orge en germination, et que la saccharose dans certaines circonstances se produit aux dépens de l'amidon.

— Sur la nitrification des terres de prairie. Note de MM. J. Dumont et J. Crochetelle.

Il résulte de cette note que:

1°) On active la nitrification dans les terres riches en humus, en les additionnant de faibles quantités de carbonate de potassium (2 à 3 pour 1000); mais à doses plus fortes, au contraire, le carbonate devient nuisible.

2°) Le sulfate de potassium est efficace ; employé à des doses de 7 à 8 millimètres, il favorise encore la formation des nitrates.

3°) Le chlorure de potassium n'exerce qu'une action médiocre.

4°) Le carbonate de sodium ne paraît pas favoriser la nitrification.

— De l'influence des poisons minéraux sur la fermentation lactique. Note de MM. Chassevant et Ch. Richet. — La dose de sels métalliques qui entrave la pullulation (dose antigénétique) peut être trois fois plus faible que la dose antibiotique (magnésium, platine). Pour certains métaux la dose qui arrête l'activité fonctionnelle (dose antibiotique) et la dose antigénétique se confondent (cuivre, mercure, cobalt).

— M. W. Pierce adresse par l'entremise de M. Brown-Séquard un travail manuscrit anglais ayant pour titre : *Vitesse du son dans l'air*.

Séance du 20 novembre. — Sur un nouveau modèle de four électrique à reverbère et à électrodes mobiles. Note de M. H. Moissan.

— Ce nouveau four, de forme parallélipipédique, est constitué par un bloc de pierre de Courson au milieu duquel une cavité assez grande est ménagée. Deux rainures donnent passage aux électrodes, aussi mobiles que dans le four à creuset précédemment décrit. Sur la paroi de la cavité qui est aussi parallélipipédique se trouvent des plaques alternés de 0m01 d'épaisseur, d'abord de magnésie, et ensuite de charbon. Ces plaquettes, au nombre de quatre, sont disposées de telle sorte que la magnésie soit toujours au contact de la chaux vive, et la plaque de charbon à l'intérieur du four.

— M. A. Cayley adresse à l'Académie le VIme volume de la collection qu'il publie sous le titre *The collected mathematical papers of Arthur Cayley*.

— M. Cotteau fait hommage à l'Académie d'une nouvelle livraison du tome II de la *Paléontologie Française* consacrée aux terrains tertiaires, éocènes, échinides.

— M. L. Somzée, à l'occasion de la récente communication de M. Hardy, rappelle à l'Académie son appareil destiné à la recherche du grisou à l'aide du phénomène des flammes chantantes, et présente une comparaison des deux appareils.

— M. Chassy adresse une rectification à son mémoire sur un système d'aubes articulées pour bateaux.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, la 2e édition du *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales*, par M. Alfred Ditte.

— Sur les équations aux fonctions mêlées et un problème de lignes géodésiques. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur les équations différentielles du second ordre à point critique fixe. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur les moyens d'augmenter la sécurité des distributions à courants alternatifs de haute tension. Note de M. G. Claude.

— Action exercée par quelques métaux sur des solutions acides de leurs chlorures. Note de MM. A. Ditte et R. Metzner.

— Lorsqu'on plonge une lame d'étain dans une solution chlorhydrique concentrée de protochlorure d'étain, surmontée d'une couche d'eau, on sait qu'il se forme rapidement des cristaux d'étain au voisinage de la surface de séparation ; au premier abord, on est conduit à attribuer leur production à une électrolyse. Si l'on considère en effet le système constitué par la barre d'étain et les deux liquides, il revient à deux électrodes identiques plongeant dans des solutions différentes, séparées par leur surface de contact, et l'on aperçoit comme sources de force électromotrice, d'une part, le contact de l'étain avec la liqueur acide qui le dissout, de l'autre, le contact des liquides par la surface commune desquels l'acide chlorhydrique se diffuse dans l'eau avec un dégagement notable de chaleur, et la production d'un courant allant à la liqueur acide à l'eau à travers le plan de séparation.

— Moyen de préserver les bois de la vermoulure Note de M. Emile Mer.

Pour préserver les bois de la vermoulure : Il est indispensable de priver l'aubier de l'amidon qu'il contient.

Pour cela on décortique l'arbre sur pied plusieurs mois avant l'abatage ou plus simplement en pratiquant une annélation à la partie supérieure du tronc, et en ayant soin de supprimer toutes les pousses qui se développent sur lui. Le printemps est l'époque la plus convenable pour cette opération. L'amidon a disparu en automne, et l'on peut commencer l'abatage dans le courant d'octobre.

— Sur le développement et la maturation de la pomme à cidre. Note de M. Lindet.

L'expérience démontre que l'on retrouve dans la maturation de la pomme cueillie les transformations que l'on observe en étudiant la pomme mûrissant sur l'arbre. La quantité d'amidon accumulée dans le fruit vert diminue, et cet appauvrissement coïncide avec l'augmentation du saccharose et du sucre interverti ; puis ces sucres disparaissent à leur tour, par le fait même de la respiration.

— Sur la structure intime des plaques terminales des nerfs moteurs des muscles striés. Note de M. Rouget.

— Sur les nématodes des glandes pharyngiennes des fourmis (Pelodera sp.) Note de M. Charles Janet, présentée par M. de Lacaze Duthiers.

— Sur le polymorphisme du *Peridinium acuminatum Ehr.* Note de M. G. Pouchet.

— Sur l'extrémité Nord-Est du massif du Mont-Blanc. Note de MM. L. Duparc et L. Mrazec.

— Sur l'origine des Alpes du Chablais et du Stockhorn, en Savoie et en Suisse. Note de M. Hans Schardt.

— Découverte d'un nouveau dépôt préhistorique magdalénien dans la vallée de la Vézère. Note de MM. Paul Girod et Elie Massénat.

— Sur la variation de la composition de l'eau des lacs avec la profondeur. Note de M. A. Delebecque.

— M. Franz Lesska adresse une note relative à une formule d'intégration.

— M. C. G. Losada adresse une note relative aux expériences de MM. Gley et Charrin sur les influences héréditaires expérimentales.

Séance du 27 novembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes adresse une ampliation du décret par lequel le président de la République approuve l'élection de M. le professeur Potain, dans la section de médecine et chirurgie, en remplacement de feu Charcot.

— M. Ulrich Duhring adresse une réclamation de priorité au sujet de la « loi des températures correspondantes des vapeurs saturées ».

— M. Le Ministre des Finances, par l'entremise de M. le Ministre de l'Instruction publique, invite l'Académie à désigner deux de ses membres pour faire partie de la Commission de contrôle de la circulation monétaire en remplacement de MM. Troost et Schützenberger, dont les pouvoirs sont sur le point d'expirer.

Ces derniers ont été représentés.

— M. Le Maire d'Angers invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de la statue de Chevreul, qui doit avoir lieu le 3 décembre prochain.

— Sur l'enregistrement des éléments variables du Soleil. Note de M. H. Deslandres.

— Sur les équations et les fonctions implicites. Note de M. Pellet.

— Sur les surfaces admettant des cubiques gauches pour lignes asymptotiques. Note de M. Blutel,

— Sur le clapotis. Note de M. E. Guyou.

— Action mutuelle des corps vibrants dans les milieux fluides. Note de MM. Berson et Juppont.

— Calcul des forces auxquelles sont soumis les corps placés dans un champ électromagnétique. Note de M. Vaschy.

— Sur les variations de l'état électrique des hautes régions atmosphériques, par le beau temps. Note de M. Ch. André.

L'auteur conclut qu'on ne saurait indiquer jusqu'à présent une loi générale de l'état électrique.

— Préparation du lithium métallique par M. Guntz.

— Procédé de préparation du lithium, consistant à décomposer par un courant électrique un mélange à parties égales de chlorure de potassium et de lithium. Une force électromotrice de 20 volts et un courant de 10 ampères suffisent pour décomposer rapidement 200 à 300 grammes du mélange des deux chlorures fondus dans une capsule de porcelaine à la flamme d'un brûleur de Bunsen. Le métal ainsi obtenu contient 1 à 2 °/₀ de potassium en poids, ce qui correspond à 1 atome de potassium pour 273 atomes de lithium. Cette pureté du métal suffit pour la plupart des applications. Dans cette opération, il se formerait un sous chlorure Li^2Cl de lithium qui reste au pôle négatif. Ce composé moins conducteur que le chlorure primitif, diminue l'intensité du courant comme on l'observe à l'ampère-mètre.

— Amélioration des huiles de consommation et des huiles de graissage par un traitement électrique. Note de M. A. Levat.

— L'auteur dit qu'il enlève l'odeur des huiles, et qu'il les éclaircit par un courant électrique dont il n'indique ni l'intensité, ni la durée.

— Sur la chloralose. Note de MM. Hanriot et Ch. Richet.

La chloralose (1) $C^8H^{11}Cl^3O^6$ est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 187°. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, ni le nitrate d'argent. Les acides ne la dédoublent pas. Les alcalis la colorent en brun à chaud. Elle donne des dérivés tétrasubstitués avec les chlorures acides. Oxydée, la chloralose donne l'acide chloralique avec départ d'acide carbonique.

La parachloralose se distingue de la chloralose par son insolubilité dans la plupart des réactifs ; elle fond à 227°. Comme le précédent, ce composé est sans action sur l'hydroxylamine, la phénylhydragine et les acides étendus. Il donne aussi des dérivés tétrasubstitués; et par oxydation, il donne naissance à l'acide parachloralique.

La choralose, étant donné son mode de préparation, doit contenir le groupe $C\text{-}Cl^3$. D'autre part, ne présentant
|
C
pas les réactions des aldéhydes, cette dernière fonction du chloral et du glucose doit avoir été modifiée. De plus, la stabilité et la volatilité de la chloralose et de la parachloralose, la formation d'un acide ont conduit à admettre la formule :

```
            C Cl³
              |
              C
            /   \
           O     COH.CH.OH CH³OH
           |     |
       CH.OH     CH
            \   /   \
             CH ——— O
```

— Sur quelques faits relatifs aux effets des injections de liquides organiques chez les animaux. Note de M. E Meyer.

— De l'absorption par les voies urinaires. Note de M. Bazy.

— La transpiration et la respiration, fonctions déterminantes de l'habitat chez les Batraciens. Note de M. A Dissard, présentée par M. Bouchard.

— Sur une ptomaïne extraite de l'urine dans la grippe. Note de MM. A B Griffiths et R.S. Ladell.

La ptomaïne extraite de l'urine de la grippe par la méthode ordinaire, traitement par le carbonate de soude, l'éther, l'acide tartrique, cristallise en aiguilles prismatiques solubles dans l'eau à réaction faiblement alcaline. Elle forme un chloroplatinate et un chloroaurate cristallisés Elle précipite en brun par l'acide phosphotungstique, en jaune par l'acide picrique, et en rouge par le tannin. Le bichlorure de mercure produit avec elle un précipité blanc; le réactif de Vessler donne un précipité brun. L'analyse conduit à la formule $C^9H^9AZO^4$.

Cette ptomaïne est très-vénéneuse et produit une forte fièvre.

— Sur un nouveau genre de poisson voisin des Fierasfer. Note de M. Léon Vaillant.

— Sur l'appareil génital mâle des hyménoptères. Note de M. Bordas.

— Recherches sur l'anatomie et le développement de l'armure génitale femelle des insectes orthoptères. Note de M. Peyrouteau.

— Sur la localisation des principes actifs chez les Limnanthées. Note de M. Guignard.

— Il existe chez les Limnanthées, dans leurs divers organes, des cellules à ferment spécialisées, comme chez les Crucifères, les Cappsaridée et Tropœolées auxquelles elles ressemblent de même entièrement quant à la nature du ferment et aux conditions dans lesquelles il agit sur le glucoside qui l'accompagne.

— Sur la localisation des principes actifs chez les Cucurbitacées. Note de M. L. Brœmer.

— Les principes actifs des Cucurbitacées, bryonine, colocynthine, élatérine, sont localisés dans des éléments spéciaux qui sont formés de tubes qui, par leur position, paraissent correspondre aux tubes criblés ayant cessé leur fonction spéciale et perdu leur structure typique et dont M. A. Fischer a signalé l'existence chez les Cucurbitacées.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, 1893, *février* p. 131.

— Expériences sur la désinfection des carrières à champignon. Note de M. J. Costantin.

— Sur les échanges d'acide carbonique et d'oxygène entre les plantes et l'atmosphère. Note de M. Th. Schlœsgni, fils.

— Ces expériences confirment les recherches antérieures de l'auteur sur le rapport de l'acide carbonique à l'oxygène que nous avons déjà indiquées dans le *Moniteur Scientifique*.

— Greffage souterrain, appliqué à la conservation des vignes françaises non greffées. Note de M. Geneste.

Ce greffage, appelé à rendre de grands services, consiste à pratiquer des greffons enterrés dans le sol et fixés à l'extrémité de sarments recourbés jusqu'à terre. Ce procédé a permis de sauver des vignes phylloxérées.

— Sur les exigences de la vigne directe ou greffée. Note de Albert Renault.

— Etude d'une variété de pommes à cidre à tous ses âges. Mémoire de M. A. Truelle.

— Des expériences faites sur la variété de pomme dite Amère de Surville, il appert que, au point de vue pratique, c'est pendant les mois de décembre et de janvier qu'il convient de brasser ces fruits pour en retirer à la fois le meilleur produit et le plus grand parti, puisque à cette époque ils abandonnent 94 0/0 de principes utilisables.

— Preuves et cause du mouvement lent actuel de la Scandinavie. Note de M. Badoureau.

— Observations sur le calcaire oolithique supérieur au gypse de Villejuif, près Paris. Note de M. Stanislas Meunier.

— L'examen microscopique en lame mince de la roche de Villejuif permet d'y reconnaitre une structure exactement comparable à celle des grands phosphates de la craie brune de Beauval et de Ciply et qui tient certainement à la même cause. Ce calcaire oolithique renferme :

Carbonate de chaux.......	86,68
Argile........	5,20
Sable quartzeux...........	6,20
Oxyde de fer............	0,34
Carbonate de magnésie...	1,25
Phosphate calcaire.........	traces
Perte.....................	0,33
	100

M. Aristide Dumont adresse une nouvelle lettre relative à son projet du canal d'irrigation du Rhône.

Séance du 4 décembre. — Signification de la localisation des organes dans la mesure de la graduation des végétaux. Note de M. Ad. Chatin.

Plus encore que leur variété, la localisation des organes contribue à donner la mesure de la graduation des espèces végétales. Un organe peut exister sans être localisé ou isolé, mais s'il est localisé, c'est qu'il existe. Tous les appareils des végétaux, ceux de la végétation comme ceux de la reproduction, apportent leur contingent de preuves. La racine donne des enseignements de grande valeur. Bien localisée chez les Dicotylédones en un seul axe opposé base à base à la tige, vivant aussi longtemps que l'individu, elle est chez les monocotylédones composée de parties multiples homologues, ce qui est un caractère de dégradation; de plus la racine primaire disparaît pour être remplacée par des racines adventives. Chez les Cryptogames vasculaires placés encore plus bas sur l'échelle végétale que les monocotylédones, il n'y a plus que les racines adventives des monocotylédones.

L'axe caulinaire d'abord simplement cellulaire chez les mousses devient vasculaire chez les Cryptogames supérieurs. La tige des dicotylédones est formée d'assises différentes qui sont la moëlle au centre, le cercle ligneux qui est limité en dehors par le *peucycle*, couche de cellules spéciales, puis une assise corticale limitée intérieurement par l'endoderme.

Chez les monocotylédones, on voit des faisceaux fibro-vasculaires dispersés dans la masse du tissu de la tige, et dans lesquels les éléments histologistes sont disséminés en désordre.

La feuille, la fleur, et les organes reproducteurs, constitués par le gynecée et l'androcée, fournissent également des preuves de l'importance de la localisation dans la graduation des végétaux. Dans les divers embranchements, l'étude et la comparaison des différents organes au point de vue de la localisation, permettent de reconnaître quelles sont les familles les plus elevées dans l'embranchement en question ; ainsi, par exemple, chez les dicotylédones, les gamopétales à ovaire infère constituent un groupe subordonné aux gamopétales hypogynes, fait qui existe aussi chez les monocotylédones.

— M. Riggenbach est élu membre correspondant dans la section de mécanique en remplacement de feu Colladon, par 31 voix contre 10 données à M. Dwehlshauvers-Dery. — MM. Troost et Schutzenberger sont, ainsi que nous l'avons déjà annoncé, maintenus comme membres de la Commission du contrôle de la circulation monétaire.

— Sur l'essai des oxydes de manganèse par l'eau oxygénée. Note de MM. Harry. C. Jones.

L'auteur de la présente note fait remarquer à l'Académie à propos d'une récente communication de M. A. Carnot, (Comptes rendus, t. CVI, p. 1295) que la méthode analytique indiquée par ce dernier est l'application d'une méthode plus générale, élaborée par lui il y a environ quatre ans et publiée depuis trois ans et demi ou à peu près. M. Lunge a fait voir (Repert. Analyt Chem : t. VI, p. 141) que la réaction de l'eau oxygénée sur les péroxydes peut être quantitative. M. Carnot ne cite cependant que la méthode de M. Riche.

— Sur la déformation profonde du sphéroide de Mars. Note de Dom Lamey.

Les déformations de Mars se présentent sous quatre aspects différents. Tantôt le disque parait fortement déprimé aux pôles principalement, tantôt on remarque des proéminences sur les bords du disque ; tantôt enfin, avant ou après l'opposition, la phase révèle sur le terminateur des inégalités souvent considérables donnant à la partie éclairée a une apparence piriforme. Ces déformations sont dues au système orographique de Mars sur lequel on s'était longtemps obstiné à ne voir que des neiges, des mers et des canaux.

— Sur les observations faites par M. J. Vallot en 1887, au sommet du Mont-Blanc. Note de M. Alfred Angot.

Les observations de M. Vallot donnent une intéressante vérification de la formule de Laplace jusqu'aux altitudes voisines de 5,000 mètres. Mais pour obtenir avec cette formule des hauteurs exactes, il faut employer, non des observations isolées, mais des moyennes de séries assez longues; de plus, on doit ne comparer entre elles que des stations situées dans des conditions topographiques analogues. Quant à la détermination de la temperature des parties hautes de l'atmosphère, les mêmes observations conduisent à la valeur-45° calculée d'après la formule de Mendeleieff

$$t = to + ah$$

et qui est d'accord avec les autres observations de Montagne discutées, par M. Voeikoff.

— Sur les acides complexes que forme l'acide molybdique avec l'acide titanique et la zircone. Note de M. E. Péchard.

Si l'on ajoute de l'acide hydrofluosilicique à une dissolution chaude de molybde d'ammoniaque ordinaire, on obtient par refroidissement des cristaux jaunes de silicomolybdate d'ammoniaque répondant à la formule $2\,(AzH^4)\,^2O\ TiO^2.\ 12MoO^3. + 10\ H^2O$. Le résidu fluoré de l'acide fluosilicique, se combine à une autre portion du molybdate pour former un fluoxymolybdate qu'on peut faire recristalliser après avoir separe par filtration le silicomolybdate. On peut remplacer l'acide hydrofluosilicique par du fluosilicate d'ammonium, du fluotitanate et le fluozirconate d'ammonium. La préparation des titanomolybdates et zirconomolybdates d'ammonium est la même que celle du silicomolybdate.

Le dérivé titanique répond à la formule $2\ (HAzH^4)\,^2O.TiO^2.\ 12\,MoO^3 + 10\ H^2O$.

En décomposant le titanomolybdate mercureux, obtenu par double décomposition avec le sel précédent, par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide titanomolybdique qui est un corps cristallisé en octoédres très solubles dans l'eau, fusibles à 60° et répondant à la formule $TiO^2.\ 12\ MoO^3 + 22\ H^2O$. Les zirconomolybdates sont en tout semblables aux composés titaniques.

— Recherches sur les matières albumineuses extraites de l'organisme végetal, par M. Fleurent. En appliquant la méthode à la baryte, due à M. Schützenberger, c'est-à-dire en chauffant des matières albuminoïdes végétales à 200° sous pression avec de la baryte, l'auteur en est arrivé à conclure que les matières albuminoïdes végétales ont une constitution différente des albuminoïdes animales. Certes, nous ne contredirons pas cette vérité qui, d'après la réaction même des matières albuminoïdes végétales, était à prévoir, car elles diffèrent de celles des albuminoïdes animales, mais cette différence de constitution tient-elle d'une différence dans le noyau générateur, ou provient-elle d'une isomérie, car toute la question est là. Il y a, en outre, des albuminoïdes végétales qui se rapprochent beaucoup des albuminoïdes animales ; tels sont les ferments amorphes, entre autres celui du Carica Papaya et les ferments que doivent contenir les dracæna, les nepenthes, la salvia glutinosa. Il semble donc que la limite ne doit pas être aussi tranchée que cela. En outre, la méthode employée qui altère si profondément la molécule ne nous donne aucune indication sur l'arrangement atomique, ni sur la nature des différentes fonctions qui interviennent dans la constitution des albuminoïdes.

— Sur la stabilité et la conservation des solutions étendues de sublimé. Note de M. Leo Vignon. Il résulte de cette note que les solutions de sublimé au millième, exposées quelques jours à la température ordinaire, s'appauvrissent lentement si elles sont contenues dans des récipients clos, très rapidement si elles sont conservées en vases ouverts. La présence des matières colorantes diminue la proportion de mercure insolubilisé, pendant un temps donné. A ce point de vue, le carmin d'indigo a donné de meilleurs résultats que la fuchsine. Si l'on associe au sublimé de l'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins, on augmente dans de larges proportions leur conservation.

— Recherche de l'abrastol dans les vins. Note de M. Sanglé-Ferrière.

L'abrastol est l'éther sulfurique du β-naphtol combiné au calcium ; il est soluble dans son poids d'eau. Ce composé a été recommandé comme antiseptique pour la conservation des vins. Pour le rechercher dans ce liquide, M. Ferrière a recourz à la saponification. Il opère sur 200 c. c. de vin qu'il chauffe pendant une heure au réfrigérant ascendant. On peut opérer en faisant bouillir une demi-heure à l'air libre, mais en agissant sur des vins privés d'alcool. Ensuite, on épuise par la benzine, dont on emploie 50 c. c.; on évapore cette dernière, puis on reprend le rendu par le chloroforme. Il faut laisser évaporer lentement la benzine en évitant toute élévation de température. La solution chloroformique est introduite dans un tube à essai, et chauffée avec un fragment de potasse caustique. On chauffe une ou deux minutes à la température d'ébullition du chloroforme. Après ce temps, on voit apparaître une belle coloration bleu de Prusse passant assez rapidement au vert, puis au jaune. Cette réaction permet de reconnaitre $\frac{1}{80.000}$ d'abrastol, et de caractériser 0 c. 0625 de β-naptol provenant de 0.10 d'abrastol dans un litre.

— Sur la stérilisation du pain et du biscuit sortant du four. Note de MM. Balland et Masson.

Il résulte des recherches faites sur le pain provenant des boulangeries militaires, que :

1° Les microbes apportés par l'eau pendant le travail de la panification ne résistent pas à l'action combinée de l'acidité de la pâte et de la température à laquelle les pâtes sont exposées au four ;

2° Ces deux facteurs, acidité et chaleur, assurent pratiquement la stérilisation du pain et du biscuit. Certaines spores connues pour leur résistance aux températures élevées peuvent seules conserver leur activité et se développer ultérieurement dans certaines conditions particulièrement favorables;

3° Du moment où l'acidité diminue sensiblement, comme dans les pâtes préparées avec les levures, la stérilisation n'est plus assurée au même degré ;

4° Dans tous les cas, les germes pathogènes, le bacille typhique et le bacille du choléra en particulier, qui présentent une moindre résistance à la chaleur, doivent nécessairement être détruits.

— Quelques données chronométriques relatives à la régénération des nerfs. Note de M. C. Vanlair.

Si l'on sectionne les deux branches inférieures du facial au sortir de la parotide, on trouve qu'il faut environ huit mois pour voir les parties anervées récupérer leur motilité. La vitesse avec laquelle cette restauration a lieu est de 9 millimètres par mois, soit trois dixièmes de millimètres par jour.

Le *nerf pneumogastrique* a demandé onze mois pour être restauré, soit *un millimètre par jour*.

La restauration du *sciatique* s'opère à très peu de chose près avec la même vitesse que celle du nerf vague.

— Sur la terminaison des nerfs moteurs des muscles striés, chez les Batraciens. Note de M. Ch. Rouget.

— Sur quelques points relatifs à la circulation et à l'excrétion chez les Cirhipèdes. Note de M. Gruvel.

— Des albuminuries phosphaturiques. Note de M. Alb. Robin.

Cette nouvelle espèce d'albuminurie, *albuminurie phosphaturique*, est caractérisée par une dénutrition exagérée; son syndrome essentiel consiste dans la coexistence de l'albuminurie avec la phosphaturie. Cliniquement, elle présente quatre variétés :

1° *Albuminurie phosphaturique* simple comprise dans les albuminuries cycliques, intermittentes ou physiologiques ;

2° *Albuminurie phosphato-neurasthénique* ayant les apparences cliniques de la neurasthénie ;

3° *Albuminurie phosphaturique pseudo-brighitique ou prébrighitique* confondue avec la néphrite interstitielle ou mal de Bright ;

4° *Albuminurie brighitique d'origine phosphaturique* qui semble être la période ultime des variétés précédentes.

Le traitement consiste à empêcher la désintégration générale des tissus riches en phosphore, à favoriser la rénovation des globules sanguins, et à combattre l'albuminurie.

— Parasites dans le cancer. Note de M. Gustave Nepveu.

— La cavité coquillière des Philinidœ. Note de M. Paul Pelseneer.

— Sur une nouvelle grégarine des acridiens d'Algérie. Note de M. Louis Léger. — Ce que nous pouvons retenir de cette note, c'est que cette grégarine n'a pas été trouvée chez le criquet pèlerin qui, comme on le sait, cause tant de ravages en Afrique.

— Sur les échanges d'acide carbonique et d'oxygène entre les plantes et l'atmosphère. Note de M. Th. Schlœsing fils.

Dans de précédentes recherches, l'auteur a établi pour les plantes supérieures le rapport existant entre la quantité d'acide carbonique disparu dans une atmosphère au sein de laquelle ces plantes vivaient et d'oxygène apparu ; le rapport a été de 0,87 en moyenne; quant à l'azote, la variation trouvée est si faible qu'elle peut être attribuée aux erreurs d'expérimentation. Aujourd'hui, il a porté ses recherches sur les plantes inférieures, les algues qui, comme on le sait, sont des cryptogames chlorophylliens. Or, les essais pratiqués sur des témoins à l'abri de la lumière, ont indiqué une légère diminution de l'oxygène et du carbone, tandis que l'azote n'a pas varié. Les algues mises en expérience appartenaient, d'après les déterminations de M. Bornet, au genre *Protococcus* (*Protococcus vulgaris*), il y avait en outre *Chlorococcum infusionum*, l'*Ulothrix subtilis*, le *Scenedesmus quadricaulea*. Or ici, il n'y a pas eu fixation d'azote. Quant au rapport de l'acide carbonique absorbé à l'oxygène dégagé, il a été de même ordre (un peu plus petit) que pour les plantes supérieures entières qui ont été examinées. Il est à présumer que la plupart des végétaux à chlorophylle fourniraient de semblables résultats.

— Observations sur la constitution de la membrane chez les champignons. Note de M. Louis Mangin.

— Sur les terrains primaires de l'arrondissement de Saint-Pons (Hérault). Note de MM. P. de Rouville, Aug. Delage et J. Miquel.

— Sur les terrains triasique et jurassique des îles Baléares. Note de M. H. Nolan.

Il résulte de cette note que :

1° A l'époque du Trias supérieur, les courants alpins, après s'être étendus sur les îles Baléares (39° latitude Nord) devaient remonter vers le Nord pour atteindre l'embouchure de l'Elbe, le 41° de latitude Nord, car dans la province de Valence, qui se trouve sous le même parallèle qu'Iviza, M. Nickler a constaté que le Trias était caractérisé par le facies occidental ;

2° Qu'il ne paraît pas exister de lacune dans les terrains triassique et jurassique des Baléares, et que les divisions de ces systèmes basées en Angleterre, en Allemagne, sur l'étude des Céphalopodes, sont les seules qui permettent de synchroniser à des distances les différentes assises des terrains secondaires.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 626 — FÉVRIER — Année 1894

SUR LA DÉSAGRÉGATION DE LA MOLÉCULE D'AMIDON PAR L'ACTION DE LA DIASTASE

Par MM. **C.-J. Lintner** et **G. Düll**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, p. 2533).

I. — Partie générale.

La transformation de l'amidon en dextrine et en sucre exerce depuis près d'un siècle la sagacité des chimistes, sans que ce problème, aussi intéressant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel, ait reçu une solution satisfaisante. Dans ces derniers temps, ce sont surtout les chimistes anglais Brown, Héron et Morris qui se sont occupés de cette question et qui ont publié sur celle-ci des travaux étendus. (1)

Nous ne pouvons naturellement faire ici l'historique (2) des conceptions auxquelles sont arrivés ces chimistes et leurs prédécesseurs. Par contre, nous croyons nécessaire de nous arrêter quelque peu à la dernière hypothèse de Brown et Morris sur la désagrégation de la molécule d'amidon, étant donné que c'est cette hypothèse qui, dans une certaine mesure, a provoqué le présent travail.

Suivant Brown et Morris, l'amidon soluble a une composition moléculaire qui répond à la formule $[(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}]^5$. Ils sont arrivés à cette formule par une série de conclusions qui reposent sur l'existence supposée d'une dextrine $(C^{12}H^{10}O^{10})^{20}$ non réductrice. Dans la molécule d'amidon, quatre groupes d'amyline ainsi constituée seraient disposés autour d'un cinquième, considéré comme noyau moléculaire. Dans la première phase de l'action diastasique, ce groupement complexe viendrait à se scinder avec mise en liberté des cinq groupes amyline. Le noyau central résisterait à l'action ultérieure de la diastase, et fournirait la dextrine irréductible — la dextrine par excellence, suivant Brown et Morris. Les quatre autres groupes, aussitôt mis en liberté, seraient, au contraire, transformés en une série de produits intermédiaires entre la dextrine et la maltose, produits que ces auteurs désignent par le nom d'amyloïnes et qu'ils considèrent comme étant formés par un groupe amyline $(C^{12}H^{20}O^{10})$ et un groupe amylone $(C^{12}H^{22}O^{11})$. Les corps $[(C^{12}H^{20}O^{10})^{19}.C^{12}H^{22}O^{11}]$ ou encore $[(C^{12}H^{20}O^{10}$ $C^{12}H^{22}O^{11})^{19}]$, seraient des amyloïnes résultant de l'hydratation graduelle de l'amyline.

Comme amyloïnes typiques, l'amylodextrine $[(C^{12}H^{20}O^{10})^6. C^{12}H^{22}O^{11}]$ et la maltodextrine $[(C^{12}H^{20}O^{10})^2. C^{12}H^{22}O^{11})]$ sont citées par Brown et Morris. Dans l'extrait de bière, Morris et Wells admettent l'existence d'une amyloïne $[C^{12}H^{20}O^{10}(C^{12}H^{22}O^{11})^4,]$ etc. Ces amyloïnes fourniraient, par hydratation successive, de nouvelles molécules de maltose jusqu'à ce que le dernier groupe se soit transformé en « maltose libre. »

Brown et Morris représentent la première phase de l'action diastasique par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Molécule d'amidon}}{5(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}} + nH^2O = \underset{\text{Dextrine stable}}{(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}} + \underset{\text{Différents types d'amyloïnes.}}{4\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^{22}O^{11})^m\\(C^{12}H^{20}O^{10})^n\end{matrix}\right.}$$

(1) *Journ. Chem. Soc.* 1889, pp. 449 et 462. *Moniteur scientifique*, 1889, p. 1284 et 1323.

(2) On trouvera cet historique dans un mémoire de notre collaborateur J. Effront, paru dans le *Moniteur scientifique* de Mai 1887, p. 513.

Pour exprimer les rapports entre les produits formés à n'importe quel moment de la saccharification, ils se servent de l'équation suivante :

$$5(C^{12}H^{20}O^{10})^{20} + \left(x + \frac{m(80-x)}{n-m}\right)H^2O = (C^{12}H^{20}O^{10})^{20} + x\, C^{12}H^{22}O^{11} + \frac{80-x}{n-m}\left\{ \begin{matrix} (C^{12}H^{20}O^{10})^n \\ (C^{12}H^{22}O^{11})^m \end{matrix} \right.$$

On ne saurait nier que cette hypothèse sur la marche de la saccharification donne *a priori* prise à diverses objections. Il est surprenant que la *dextrine stable* qui se formerait dès le début de l'action diastasique, et qui se retrouverait intacte à côté de la maltose à la fin de la saccharification, n'ait pas été isolée et caractérisée. Il est vrai que Brown et Morris (1) ont décrit une fois une dextrine non réductrice, dans la préparation de laquelle ils se sont guidés par la supposition, dénuée de tout fondement, qu'il est impossible de séparer la dextrine d'avec le sucre réducteur, sans détruire celui-ci par des agents chimiques. En conséquence, ils ont traité la dextrine réductrice par du cyanure de mercure en solution alcaline et sont, en effet, parvenus à faire disparaître totalement le pouvoir réducteur du mélange ; seulement, comme l'ont démontré depuis Scheibler et Mittelmeier (2), par ce traitement, ils ont oxydé non seulement le sucre, mais encore le groupe réducteur de la dextrine. En outre, il est à remarquer que des considérations d'ordre théorique rendent à peine admissible l'existence d'amyloïnes renfermant plus d'un groupe amylone. Finalement, il est bien peu probable que, dans un processus aussi rapide que l'est la saccharification de l'amidon sans l'action de la diastase, un aussi grand nombre de produits intermédiaires puisse prendre naissance.

Il existe cependant quelques phénomènes observés dans la pratique de la fermentation, qui s'expliquent jusqu'à un certain point par l'hypothèse des amyloïnes. C'est surtout le cas pour les phénomènes de la fermentation secondaire en brasserie. On a constaté que dans la fermentation principale, la presque totalité de la maltose est détruite et que les petites quantités de ce sucre qui subsistent, sont insuffisantes pour fournir une fermentation secondaire efficace. Selon Brown et Morris, ce seraient certaines amyloïnes qui s'hydrateraient sous l'influence de la levure, pour fournir de la maltose et deviendraient ainsi fermentescibles. Cette interprétation méritait bien d'être soumise à un examen critique, vu que, vers la fin de la saccharification, le liquide renferme des corps, comme par exemple, $[(C^{12}H^{20}O^{10})^3 . C^{12}H^{22}O^{11}),]$ qui pourraient jouer un rôle actif dans la fermentation secondaire.

L'un de nous (Lintner) a cru trouver dans la phénylhydrazine le moyen pour séparer et caractériser cette sorte d'amyloïnes (maltodextrines), en se plaçant à ce point de vue que par le groupe maltose, les amyloïnes devraient être susceptibles de former des osazones. En effet, en traitant par la phénylhydrazine un extrait de bière qui devait renfermer des amyloïnes, il s'est formé une osazone qui était totalement différente, de la dextrosazone et de la maltosazone et qui pouvait bien être celle d'une amyloïne. Mais l'étude plus approfondie de cette osazone a démontré qu'elle était identique avec l'isomaltosazone décrite par Emile Fischer (3) et plus tard, par Scheibler et Mittelmeier (4). L'extrait de bière et, comme il a été démontré plus tard, le moût de bière, et en général les produits de la transformation de l'amidon par la diastase renferment donc une isomaltose (5) dont on ne sait pas encore si elle est identique avec celle décrite par E. Fischer, Scheibler et Mittelmeier, mais qui fournit la même osazone que cette dernière. La découverte de l'isomaltose parmi les produits de la transformation de l'amidon devait faire naître la supposition que les amyloïnes de Brown et Morris n'étaient autre chose que des mélanges de dextrine et d'isomaltose.

Cette supposition a été essentiellement corroborée, d'une part, par l'étude des propriétés de l'isomaltose (6), d'autre part par les données acquises dans la préparation de l'isomaltose à l'état pur (7). On a trouvé notamment que, parmi les produits de transformation de l'amidon, il ne se trouve pas de corps ayant un pouvoir rotatoire intermédiaire entre celui de la dextrine $[\alpha]_D = 200°$ (en chiffres ronds) et celui de la maltose et de l'isomaltose, $[\alpha]_D = 140°$.

Enfin, Schifferer (8) a démontré directement que la maltodextrine de Brown et Morris renfermait de l'isomaltose.

Tous ces faits nous ont décidés à soumettre à une étude approfondie le processus diastatique par rapport aux autres produits de transformation de l'amidon qu'il engendre. La voie à suivre dans cette étude était tout indiquée par les données acquises lors de la préparation à l'état pur de l'isomaltose. Notre but devait consister à séparer les produits de transformation

---

(1) *Journ. Chem. Soc.* 1885, p. 527 ; *Ann. des Chem.* t. 231, p. 104.
(2) *Berichte*, t. 33, p. 3074.
(3) *Berichte*, t. 23, p. 3687.
(4) *Ibid.*, t. 24, p. 303.
(5) *Zeitsch. f. d. ges.* Brauwesen, 1892, p. 281.
(6) *Zeitsch. f. das gesammte.* Brauwesen, 1892, p. 6.
(7) *Zeitsch. f. angew.*, Ch., 1892, p. 263.
(8) *Thèse inaugurale*, Kiel, Schmidt et Klaunig, 1892.

et à les préparer à l'état pur. Comme moyen pour séparer les différents produits, les mélanges d'alcool et d'eau donnaient les meilleurs résultats. Pour caractériser les corps, et établir des points de repère dans leur séparation, nous avons eu recours au pouvoir rotatoire, au pouvoir réducteur par rapport à la liqueur de Fehling, à la détermination du poids moléculaire par la méthode de Raoult, à la réaction de la phénylhydrazine, et à l'essai par l'iode.

Ce n'est que par l'emploi raisonné de tous ces moyens que nous sommes parvenus à déterminer les produits de transformation de l'amidon par l'action de la diastase.

Nos recherches nous ont conduits à la conclusion que, dans l'action de la diastase sur l'amidon, cinq produits prennent naissance : trois dextrines qui peuvent être désignées par les noms usuels d'amylodextrine, d'érythrodextrine et d'achroodextrine, et deux sucres : l'isomaltose et la maltose.

L'amylodextrine doit être considérée comme le premier produit de transformation de l'amidon. Nous devons nous représenter l'amidon naturel comme un édifice d'ordre supérieur constitué par des corps à poids moléculaire très élevé. Par l'échauffement avec l'eau sous pression de deux atmosphères et demie à trois atmosphères, par l'action des acides étendus ou par celle de la diastase, l'amidon se décompose d'abord en ses composants complexes dont l'amylodextrine est le plus simple et celui qui se forme presque exclusivement dans certaines conditions (1). Sous l'influence ultérieure de la diastase, l'amylodextrine formée se convertit en érythrodextrine, celle-ci en achroodextrine, laquelle fournit de l'isomaltose. Cette dernière se transforme en maltose.

Nous décrivons ci-après les propriétés des quatre premiers produits.

Amylodextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^{54}$.

En précipitant sa solution aqueuse par l'alcool, déshydratant le précipité par l'alcool absolu et l'éther et desséchant dans le vide sur de l'acide sulfurique, on l'obtient à l'état d'une poudre blanche extrêmement ténue. La solution aqueuse suffisamment concentrée (20 à 30 0/0) peut fournir des sphéro-cristaux. Peu soluble dans l'eau froide, l'amylodextrine se dissout dans l'eau chaude presque en toutes proportions en formant très facilement des solutions sursaturées. En se desséchant à l'air, ses solutions aqueuses forment des masses vitreuses troubles qui ne donnent plus de solutions claires, même dans l'eau chaude. La liqueur de Fehling n'est pas réduite, même par une solution à 10 0/0 d'amylodextrine. Avec la solution d'iodure de potassium ioduré, l'amylodextrine donne une coloration bleue intense. Son pouvoir rotatoire spécifique est de $[\alpha]_D = 196$.

L'amylodextrine est toutefois une des principales parties constitutives des préparations décrites sous le nom d'amiduline, d'amidon soluble, etc.

Erythrodextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^{17} + H^2O = [(C^{12}H^{20}O^{10})^{18}. C^{12}H^{22}O^{11}).]$

Par l'action de la diastase, l'amylodextrine fournit trois molécules d'érythrodextrine. Cette dernière est soluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool à 50 0/0 chaud. De sa dissolution aqueuse chaude et contenant de l'alcool, elle se sépare en sphéro-cristaux. Elle réduit la liqueur de Fehling distinctement, bien que peu énergiquement. R = 1 0/0 de la substance. L'iode fournit une coloration brun rouge pure ; $[\alpha]_D = 196°$.

Achroodextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^6 + H^2O = [(C^{12}H^{20}O^{10})^5. C^{12}H^{22}O^{11}.]$

Par l'action de la diastase, l'érythrodextrine se décompose en trois molécules d'achroodextrine. Celle-ci est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool à 70 0/0. En préparant cette dextrine à l'état pur, nous avons pu observer plusieurs fois la formation de sphéro-cristaux qui se déposaient de la solution alcoolique chaude. Ces sphéro-cristaux étant très déliquescents, nous n'avons pas réussi à les isoler. Réduction par rapport à la liqueur de Fehling : R = 10. Avec l'iode : rien; $[\alpha]_D = 192$. L'achroodextrine possède une saveur sucrée très faible, tandis que les deux autres dextrines sont décidément insipides.

Isomaltose $C^{12}H^{22}O^{11}$ (probablement $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$).

Jusqu'à présent, ce sucre n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé. Une dissolution d'isomaltose dans l'alcool méthylique, abandonnée pendant longtemps à elle-même, nous a fourni récemment des croûtes dures qui montraient au microscope une structure cristalline.

---

(1) Une décomposition de cette nature se produit déjà par l'ébullition d'une petite quantité d'amidon avec une grande quantité d'eau. L'empois d'amidon devrait aussi renfermer de l'amylodextrine à côté de produits plus complexes.

Il est donc probable que l'obtention de l'isomaltose à l'état cristallisé ne présente pas de difficultés insurmontables.

L'isomaltose est extrêmement soluble dans l'eau et considérablement soluble dans l'alcool à 80 0/0 et dans l'alcool méthylique. Mais elle est à peine soluble dans l'alcool éthylique à 95 0/0 chaud, tandis que ce dissolvant prend environ 5 0/0 de maltose. L'isomaltose est très sensible aux températures un peu élevées, et se colore en jaune même par l'évaporation au bain-marie. Elle a une saveur très sucrée. Son pouvoir réducteur est de R = 80 (calculé en maltose) et son pouvoir rotatoire spécifique est de $[\alpha]_D = 140°$. Elle fermente cependant plus difficilement que la maltose. La diastase la convertit en maltose. Elle forme une osazone très caractéristique, de 150 à 153°.

Dans la transformation de l'amidon sous l'influence de la diastase, nous pouvons donc différencier, en partant de l'amylodextrine, les quatre phases suivantes :

I. $(C^{12}H^{20}O^{10})$ en exposant $54 + 3H^2O = 3[(C^{12}H^{20}O^{10})^{17}.C^{12}H^{22}O^{11}]$

II. $3[(C^{12}H^{20}O^{10})^{17}.C^{12}H^{22}O^{11}] + 6H^2O = 9[(C^{12}H^{20}O^{10})^5.C^{12}H^{22}O^{11}]$

III. $9[(C^{12}H^{20}O^{10})^5.C^{12}H^{22}O^{11}] + 45H^2O = 54C^{12}H^{22}O^{11}$

IV. $54\ C^{12}H^{22}O^{11} = 54\ C^{12}H^{22}O^{11}$
Isomaltose *Maltose*

Il va de soi que ces quatre phases ne se produisent pas séparément l'une après l'autre dans la masse entière, mais ont lieu simultanément. Conformément aux lois de l'action chimique des masses, des molécules d'amylodextrine, par exemple, peuvent être arrivées au terme de la transformation, pendant que d'autres se trouvent dans la phase initiale, et d'autres encore dans la phase intermédiaire. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que la présence d'isomaltose et de maltose puisse être décelée dès le début de l'action diastasique. De même, les nuances violettes que l'on obtient par l'iode dans les produits de transformation s'expliquent facilement par la présence simultanée d'amylodextrine et d'érythrodextrine.

Ainsi que l'on sait, le processus diastasique s'accomplit avec une intensité décroissante, de telle sorte que, à un moment donné, la quantité de maltose formée n'augmente pas d'une façon notable, même aux températures les plus favorables. La transformation entre dans cette phase, lorsque exactement les deux tiers de l'achroodextrine ont été transformés en maltose. On pourrait peut-être expliquer ce phénomène, en admettant qu'au moment où l'érythrodextrine se transforme en achroodextrine, deux molécules de celle-ci se convertissent — si les conditions y sont favorables — immédiatement en maltose, tandis que la troisième molécule résiste à l'action de la diastase.

Si les conditions sont moins favorables à l'action diastasique (70°), de plus grandes quantités de dextrine passent à l'état stable, tandis que, d'autre part, dans des conditions exceptionnellement favorables (grande quantité de diastase, basse température et action prolongée), la dextrine stable se convertit en plus ou moins grande quantité ou même totalement en maltose. De même, suivant les conditions qui dominent momentanément, l'isomaltose se transforme plus ou moins rapidement en maltose. Dans ces conditions, qui sont défavorables à cette transformation, par exemple à 70°, l'isomaltose s'accumule en plus grande quantité

Nous comptons revenir d'ailleurs sur ces faits.

II. — Partie expérimentale

A. — *Opérations ayant pour but de caractériser les produits.*

1. — *Dosage de la matière sèche.* — Pour l'étude de chaque fraction, il est avant tout nécessaire de déterminer sa teneur en matière sèche. La plupart du temps, nous nous servons à cet effet de petits saccharimètres d'après Balling, gradués en dixièmes de degré et portant des échelles de 0 à 7°, de 7 à 14° et de 14 à 21°.

Bien entendu, avant de faire les déterminations saccharimétriques, il faut chasser l'alcool par évaporation au bain-marie.

Pour les recherches exactes, comme, par exemple, dans la détermination des constantes des produits purs, nous avons dosé la matière sèche directement en faisant sécher à 100° jusqu'à poids constant 2 à 3 grammes d'une solution à 10 0/0 environ, dans des gobelets munis de bouchons rodés. Avec les dextrines, cette opération ne présente pas de difficultés, étant donné qu'elles ne s'altèrent pas à 100°. Mais avec l'isomaltose qui est très sensible aux températures élevées, il est bon de ne pas dépasser 60°. Il convient en outre d'opérer la dessiccation à cette température dans le vide, ou dans un courant d'air sec. Toutefois, il faut un espace de temps très long pour arriver à un poids constant.

2. — *La détermination de la densité* des solutions aqueuses (nécessaire pour le calcul exact du pouvoir rotatoire spécifique) a été effectuée dans des pycnomètres à col étroit (fioles de 50 c. c. de capacité) à 17°5 C.

3.— La détermination du *pouvoir rotatoire spécifique* a toujours été faite en solution à 10 0/0 environ, au moyen de l'appareil à pénombres de Laurent. En tant que le pouvoir rotatoire spécifique nous servait de point de repère dans la séparation des produits encore impurs, nous pouvions utiliser directement les indications du saccharimètre pour le calcul des densités, vu qu'il ne s'agissait dans ce cas que de valeurs relatives. Pour la détermination *exacte* du pouvoir rotatoire des produits purs, nous avons dosé directement la matière sèche et, d'autre part, nous l'avons calculée d'après la densité du liquide.

4. — *Le pouvoir réducteur* par rapport à la liqueur de Fehling a été déterminé gravimétriquement et calculé en maltose (E. Wein : *Tableaux pour le dosage quantitatif des matières sucrées*. Stuttgart, Max Waage, 1888, tableau II). R indique le pouvoir réducteur en centièmes. Avec les dextrines ou les mélanges ayant un pouvoir rotatoire spécifique supérieur à 180°, on a employé 10 c. c. d'une solution à 10 0/0 additionnés de 15 c. c. d'eau pour 50 c. c. de la liqueur de Fehling. Avec les produits de $[\alpha]_D = 140$, on a opéré sur 25 c. c. d'une solution à 1 0/0 environ.

5. — *La détermination du poids moléculaire par la méthode de Raoult* offre un excellent moyen pour caractériser les corps qui nous occupent. Nous nous sommes servi de l'appareil simplifié de Beckmann. Les poids moléculaires de nos substances étant très élevés, nous avons dû employer des solutions contenant environ 10 0/0 de matière sèche. Dans nos expériences, nous introduisions dans l'appareil 25 centimètres cubes de la solution dont la teneur en matière sèche était exactement connue. Nous déterminions préalablement le point de congélation de l'eau qui servait à préparer les solutions. En opérant sur les dextrines et l'isomaltose, il est impossible d'ajouter ultérieurement la matière sèche au dissolvant qui se trouve dans l'appareil, comme cela se pratique d'ordinaire.

6. — *L'essai à la phénylhydrazine* sert à démontrer la présence de l'isomaltose et de la maltose. Dans les solutions d'isomaltose, on peut encore décéler quelquefois par la phénylhydrazine la maltose, quand la présence de ce sucre ne peut plus être constatée par la réduction. En rapport avec leur pouvoir réducteur, les dextrines fournissent aussi des osazones, mais celles-ci sont très solubles dans l'eau, et ne peuvent être obtenues à l'état cristallisé, ni de leur solution, ni de leur solution alcoolique étendue. Après dessiccation, elles présentent une poudre jaune-clair que d'ailleurs nous n'avons pas encore analysée. Un phénomène particulier peut être observé dans des solutions contenant à peu près parties égales d'achroodextrine et d'isomaltose. Dans ces conditions, les osazones de ces deux substances se séparent par le refroidissement à l'état d'une masse gélatineuse, tandis que dans les solutions d'achroodextrine pure et dans les solutions d'isomaltose pure, l'état gélatineux ne se produit jamais. Les premières restent complètement limpides, et les dernières laissent déposer les cristaux caractéristiques d'isomaltosazone.

Avec l'isomaltose, l'essai à la phénylhydrazine donne les meilleurs résultats, lorsqu'on fait chauffer au bain-marie pendant une heure et demie une solution à 20 0/0 additionnée de 2 parties d'acétate de phénylhydrazine (poids égaux de phénylhydrazine et d'acide acétique à 50 0/0) pour 1 partie de matière sèche. Souvent, la séparation de l'isomaltosazone n'a lieu qu'après addition de deux volumes d'eau froide. Pour favoriser la cristallisation et la filtration subséquente en présence de dextrines, il est bon de chauffer le mélange pour redissoudre l'isomaltosazone formée, et de laisser refroidir lentement. Lorsqu'elle se trouve en quantité tant soit peu notable, l'isomaltosazone se dépose immédiatement par le refroidissement de sa solution. Comme nous l'avons dit plus haut, les propriétés de cette osazone concordaient complètement avec celles de l'isomaltosazone de Fischer. Purifiée par recristallisation dans l'eau, l'isomaltosazone présente des aiguilles jaunes extrêmement fines et réunies en masses sphériques. Desséchées sur de la porcelaine dégourdie ou sur de l'acide sulfurique, elles se colorent en rouge orangé ; desséchées à 100° et broyées, elles forment une poudre jaune foncé. L'osazone commence à suinter de 138 à 140°, et fond de 150 à 153°. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que la maltosazone, dont elle diffère en outre par son point de fusion et sa forme cristalline.

7. — *Réaction de l'iode.* — L'amylodextrine et l'achroodextrine donnent, la première une coloration bleue, la dernière une coloration rouge brun avec une solution d'iodure de potassium ioduré. Les mélanges des deux dextrines fournissent naturellement tous les degrés du violet. Dans la littérature spéciale, on trouve fréquemment l'assertion que l'érythrodextrine exerce sur l'iode une attraction plus grande que l'amylodextrine. Cette assertion est erronée. Dans les solutions d'érythrodextrine, on peut démontrer par l'iode la présence d'une trace d'amylodextrine, en ajoutant goutte à goutte une solution *très étendue* d'iodure de potassium

ioduré. Dans ces conditions, il se forme d'abord une coloration bleue pure qu'il est facile de percevoir ; ce n'est que par l'addition d'une plus grande quantité d'iode qu'apparaît la réaction de l'érythrodextrine. Par contre, si on a une solution contenant beaucoup d'amylodextrine et peu d'érythrodextrine, il faut beaucoup étendre cette solution et employer une solution très concentrée d'iodure de potassium ioduré pour rendre manifeste la coloration rouge.

B. — *Obtention de matériaux servant à la préparation de la dextrine et de l'isomaltose.*

Comme matière première, nous avons employé de la fécule de pomme de terre. Dans le travail de saccharification, nous avons varié les conditions, en opérant soit avec du malt, soit avec des extraits de malt, soit avec de la diastase précipitée, à la température ordinaire, à la température de 55 à 57°, à 65° et à 70°. Dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir d'autres produits de transformation de l'amidon que les cinq nommés plus haut.

Pour la préparation des dextrines et de l'isomaltose, le procédé de saccharification suivant donne les meilleurs résultats :

Pour 100 parties d'amidon, on prend 500 parties d'eau et 5 à 6 parties de malt séché à l'air. La température de saccharification est de 70°C.

L'amidon est mélangé avec la moitié du malt à employer, et le mélange est additionné de son poids d'eau à 60°, et pétri en une bouillie épaisse. Celle-ci est portée aussi rapidement que possible dans le restant d'eau chauffée presque à l'ébullition, et le tout est bien agité. La température descend dans ces conditions à la hauteur voulue de 70°. La liquéfaction de l'amidon s'opère presque instantanément.

Le restant du malt est ajouté par petites portions, en partie ou entièrement, suivant que l'on désire préparer l'amylodextrine, l'érythrodextrine ou l'achroodextrine. De même, on arrête par l'ébullition l'action diastasique au moment de l'apparition de la coloration bleue ou de la coloration rouge par l'iode, ou après la disparition de ces colorations, suivant qu'on se propose d'isoler l'amylodextrine, l'érythrodextrine ou l'achroodextrine. Ce procédé se recommande pour la transformation de quantités relativement grandes (5 kilogrammes environ) d'amidon en une seule opération. Avec de plus petites quantités d'amidon, il est préférable de préparer un extrait aqueux de malt (1 partie de malt pour 4 parties d'eau) par lequel on traite l'amidon. La température de saccharification de 70° est essentielle.

C. — *Séparation et obtention à l'état pur des produits de transformation de l'amidon.*

Pour séparer les produits de transformation de l'amidon, nous avons employé des mélanges d'eau et d'alcool dans différentes proportions. La dialyse, qui permet d'obtenir de la maltose et de l'isomaltose bien pures, exige un temps trop long. Au début, nous avons cru pouvoir employer la fermentation pour éliminer la maltose ; mais plus tard, nous n'y avons eu recours que dans une mesure limitée, vu qu'elle déterminait des pertes d'isomaltose sans que la maltose elle-même fût complètement détruite.

En général, pour séparer les produits de saccharification, nous saturions le sirop chaud avec autant d'alcool qu'il en pouvait tenir, sans laisser déposer de dextrine. Nous introduisions en agitant le sirop saturé, qui devait être assez liquide, dans une quantité déterminée d'alcool chaud de force connue, et nous laissions refroidir la solution en continuant d'agiter.

Nous obtenions de cette façon deux fractions dont l'une restait en solution, et l'autre gagnait le fond du vase à l'état d'un sirop. Nous analysions ensuite l'une ou l'autre fraction, ou toutes les deux. Il s'est trouvé que, pour continuer la séparation, il ne fallait pas dépasser une concentration déterminée de la solution, et une force déterminée de l'alcool. Si l'on ne tient pas compte de ces conditions, on peut tirer d'un sirop tout une série de fractions qui fournissent les mêmes données analytiques, et qui présentent néanmoins des mélanges. Ce phénomène a certainement conduit bien des expérimentateurs à envisager ces fractions comme des corps uniques.

Les solutions aqueuses des produits étaient traitées, si besoin il y avait, par le noir animal.

En ce qui concerne la séparation et la préparation à l'état pur des produits en particulier, nous noterons ce qui suit :

1. — L'obtention à l'état pur de l'amylodextrine n'offre pas de difficultés, si l'on opère dans les conditions voulues de concentration. La solution à 20 % qui provient de la saccharification (les solutions plus étendues doivent être concentrées), est saturée à chaud par l'alcool chaud de façon à former une solution à 10 % environ dans de l'alcool à 40 %. Cette solution est filtrée sur du coton de verre pour éliminer les grumeaux d'empois et les autres impuretés qu'elle peut renfermer. La solution filtrée laisse déposer par le refroidissement les deux tiers environ de la matière sèche à l'état d'amylodextrine presque pure. Le liquide qui en résulte contient, à côté d'autres produits de transformation, principalement de l'amylodextrine, qu'elle

laisse déposer sous forme de sphero-cristaux par l'évaporation au bain-marie. La première fraction est de nouveau traitée à chaud en solution à 10 °/ₒ par l'alcool de 40 à 30 °/ₒ, c'est-à-dire que le sirop est saturé à chaud par l'alcool et introduit dans une quantité d'alcool étendu et chaud telle que le liquide formé renferme 10 °/ₒ de matière sèche et de l'alcool de 40 à 30 °/ₒ.

Cette opération est répétée 8 à 10 fois. La plupart du temps, on a de l'amylodextrine pure à la septième fraction. Pour éviter de trop grandes pertes d'amylodextrine dans la fraction II qui renferme la masse principale de produits accessoires, on opère deux ou trois fractionnements avec l'alcool à 60 °/ₒ, et on passe ensuite à l'alcool à 30 °/ₒ en solution à 10 °/ₒ de matière sèche. Pour être tout à fait sûrs que notre amylodextrine était exempte d'autres produits, nous avons opéré, dans un cas spécial, des fractionnements avec de l'alcool à 25 °/ₒ en solution à 5 °/ₒ de matière sèche.

Les trois fractions ainsi obtenues ont donné à l'analyse les valeurs suivantes :

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE	RÉDUCTION	POIDS MOLÉCULAIRE	
$[\alpha]_D$ = 196.1	»	176000	Théorie
— = 196.8	»	17900	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{34}$
— = 196.	»	17000	17496

2. — Dans la préparation de l'érythrodextrine, on a déjà affaire à des produits qui ont un pouvoir réducteur de 50 0/0 et un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ = 165 à 170°. Le liquide chaud qui résulte de la saccharification est saturé par l'alcool chaud, et filtré à chaud. La portion filtrée est concentrée, — le mieux, dans le vide, — à consistance sirupeuse. Pour éliminer le sucre, le sirop est plusieurs fois traité par l'alcool chaud à 70 0/0, d'abord en solution à 30 0/0 de matière sèche, ensuite en solution à 20 0/0, c'est-à-dire que le sirop saturé à chaud par l'alcool est versé dans une quantité d'alcool étendu et chaud telle, que le mélange formé renferme de l'alcool à 70 0/0 et 30 0/0 ou 20 0/0 de matière sèche. Dans cette phase, le pouvoir rotatoire spécifique fournit des indications sur la marche de la purification. La majeure partie du sucre étant éliminée, et le pouvoir rotatoire spécifique ayant monté à 189°, on sépare l'achroodextrine par fractionnement réitéré avec l'alcool de 70 à 60 0/0, en solution à 10 0/0 de matière sèche. Mais les dernières traces de cette dextrine ne peuvent être éliminées que par fractionnement avec l'alcool de 60 à 50 0/0 en solution de 5 à 2 0/0 de matière sèche. On suit la marche de la purification dans la deuxième et dernière phase en déterminant le pouvoir réducteur des fractions séparées.

Les dernières fractions nous ont fourni les valeurs analytiques suivantes :

$[\alpha]_D$	RÉDUCTION	POIDS MOLÉCULAIRE	
196	0.96	5600	Théorie
196	1.16	6000	$(C^{12}H^{20}O^{10})^{18}+H^{20}$
196	1.10	5760	5850

3. — Pour isoler l'achroodextrine, on filtre le liquide provenant de la saccharification, et on évapore à consistance sirupeuse. Pour éliminer l'érythrodextrine, il est d'abord traité deux ou trois fois par l'alcool de 60 à 70 0/0 en solution de 20 à 30 0/0 de matière sèche. Nous avons constaté, en effet, que, malgré l'absence de coloration par l'iode après l'accomplissement de l'action diastasique, les produits de transformation renfermaient toujours de petites quantités d'érythrodextrine qui ne se manifestaient que quand on cherchait à séparer les produits de transformation. La solution qui s'obtient après l'élimination de l'érythrodextrine est concentrée dans le vide à consistance sirupeuse. Le sirop est traité par l'alcool de 90 à 85° en solution à 20 0/0 de matière sèche jusqu'à ce que le pouvoir réducteur des extraits (de la portion restée en solution) tombe à R = 20. On continue de fractionner avec de l'alcool à 80 0/0 jusqu'à ce que les extraits, qui deviennent de plus en plus petits à mesure que la purification avance, fournissent les mêmes données analytiques que la réaction, de la fraction principale.

Voici les valeurs analytiques que nous avons obtenues :

$[\alpha]_D$	RÉDUCTION	POIDS MOLÉCULAIRE	
191.6	10.3	1800	Théorie
192.0	10.0	2100	1963 $(C^{12}H^{20}O^{10})^{6}+H^{2}O$
192.6	10.1	1990	1962

4. — C'est la préparation de l'isomaltose qui offre, comme on peut le comprendre, le plus de difficultés. Comme matériaux pour la préparation, on peut utiliser tous les extraits obtenus dans la préparation de l'achroodextrine et de l'érythrodextrine et ayant un pouvoir rotatoire qui va jusqu'à $[\alpha]_D$ = 143°. Si l'on veut obtenir de l'isomaltose exclusivement, on ne pousse l'action diastasique que jusqu'à la coloration rouge par l'iode. En opérant sur des extraits

d'achroodextrine, il est bon d'éliminer en partie la maltose par une fermentation rapide au moyen d'une levure pure. En dehors de ce cas, il est préférable de ne pas recourir à la fermentation, vu que celle-ci détermine toujours des pertes d'isomaltose, et ne détruit pas complètement la maltose, si l'on ne met pas en œuvre une grande quantité de levure. On procède comme il suit : pour éliminer la masse principale de dextrines et de maltose, on traite à plusieurs reprises le sirop brut par l'alcool de 85 à 90 0/0 en solution de 10 à 20 0/0 de matière sèche. Les dépôts ayant un pouvoir rotatoire d'environ $[\alpha]_D = 140°$ sont recueillis et purifiés par l'alcool méthylique. A cet effet, on fait dissoudre le sirop aussi concentré que possible dans l'alcool méthylique chaud, et on ajoute en agitant de l'alcool éthylique absolu en quantité telle qu'il ne se forme qu'un dépôt modéré.

Ce dernier montre le plus souvent un pouvoir rotatoire d'environ 150°. On continue d'ajouter de l'alcool absolu à la solution décantée, et on peut alors provoquer des dépôts un peu plus considérables. Tous les dépôts avec $[\alpha]_D = 140°$ et R = 80 à 82, sont de nouveau réunis. Ils présentent déjà, pour la plupart, de l'isomaltose presque pure qui renferme tout au plus des traces de maltose. Pour la recherche de cette dernière, on prépare un extrait avec de l'alcool éthylique à 90 0/0 en solution à 30 0/0 et on traite par l'acétate de phénylhydrazine. Nous considérons l'isomaltose comme pure lorsque l'ozazone ainsi obtenue ne fournit pas, par recristallisation fractionnée à 2 reprises, de fraction ayant un point de fusion supérieur à 150°. Si l'isomaltose contient encore de la maltose, on n'a qu'à traiter de nouveau le sirop par l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, comme il a été décrit plus haut. Nous ferons remarquer que nous nous proposons d'améliorer la méthode de préparation de l'isomaltose au moyen de l'alcool méthylique, en particulier au point de vue de l'obtention de ce sucre à l'état cristallisé.

L'analyse de l'isomaltose nous a donné les nombres suivants :

$$[\alpha]^D = 140° \; ; \; R = 80$$

Poids moléculaire. — La détermination du poids moléculaire que nous avons opérée sur un grand nombre de préparations, a fourni des valeurs qui étaient comprises entre 340 et 363. Ces valeurs feraient supposer que l'isomaltose en solution est $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Cette question sera facile à trancher lorsque nous aurons obtenu l'isomaltose à l'état cristallisé.

Analyse de l'isomaltosazone :

C... 55. 20 0/0 ; H... 6.50 0/0 ; Az... 10.95 0/0
Théorie $C^{24}H^{32}Az^4O^9$: C... 55.38 0/0 ; H... 6.15 0/0 ; Az... 10.77 0/0

Les résultats de notre travail nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

I. L'hypothèse de Brown et Morris sur la désagrégation de la molécule d'amidon ne répond plus aux faits connus.

II. Les « amyloïnes » ou les « maltodextrines » présentent des mélanges de dextrines et d'isomaltose, ou sont identiques avec ces corps.

III. Comme produits caractéristiques de la transformation de l'amidon par la diastase, nous n'avons pu isoler que 3 dextrines, (amylodextrine, érythrodextrine et achroodextrine) et 2 sucres (maltose et isomaltose).

IV. Le fait que l'isomaltose fait toujours son apparition avant la maltose, rend probable la supposition que les dextrines et l'amidon sont constitués par des groupes isomaltose.

Nous étudions actuellement la désagrégation de la molécule d'amidon sous l'influence des acides et nous espérons dans un avenir prochain faire une communication sur ce sujet.

A. Bach.

Dans une note publiée dans la dernière livraison des *Berichte* (janvier 1884), MM. Scheibler et Mittlmeier, tout en reconnaissant la valeur de la découverte de M. Lintner, arrivent par des considérations théoriques et expérimentales à une hypothèse qui explique la marche de la saccharification de l'amidon par la diastase autrement que celle de M. Lintner. L'étude approfondie des produits de transformation de l'amidon leur a permis d'obtenir sur la constitution chimique de celui-ci quelques données qui offrent un plus haut intérêt scientifique. Nous nous proposons de faire connaître prochainement le travail de ces savants qui complètera utilement les travaux que le *Moniteur scientifique* a publiés sur cette importante question et dont l'historique complet se trouve, comme nous l'avons indiqué au commencement, dans le mémoire de M. Effront publié il y a sept ans dans le *Moniteur*.

A. B.

SUR QUELQUES COMPOSÉS DE LA SÉRIE DU CITRAL (GÉRANIAL)

Par MM. **Ferd. Tiemann** et **Fr. W. Semmler**
Traduction revue et corrigée par M. Tiemann.

(*Berichte der Deutschen Chem. Ges.*, 27 novembre 1893).

Dans les considérations sur la constitution chimique de la pseudo-ionone, (1) l'un de nous et M. P. Krüger, nous sommes partis d'une formule du citral que l'autre a déduite de la transformation du citral en cymol (p.-isopropylméthylbenzine). Si l'on se place dans des conditions convenables, la conversion du citral en cymol s'effectue d'une manière très nette, de telle sorte que les conclusions qui en ont été tirées au point de vue de la constitution du citral semblent pour le moment complètement justifiées. Comme la connaissance sûre de la nature chimique du citral a une très grande importance pour l'appréciation exacte des transformations décrites dans le précédent Mémoire, nous avons cru nécessaire de soumettre la formule du citral à une vérification expérimentale aussi complète que possible.

C'est dans ce but que nous avons institué les expériences qui vont être décrites dans le présent Mémoire.

CITRAL (GÉRANIAL) (2).

(Diméthyl. 2.6. octdiène. 4.6. al. 8)

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{2}{C}H}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH} = \overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{6}{C}} = \overset{7}{CH}.\overset{8}{COH}$$

L'aldéhyde désigné par ces différents noms (3), a été extrait de l'essence de citron et de lemmon gras comme MM. Schimmel et Cᵉ l'ont fait auparavant, et isolé de sa combinaison cristalline avec le bisulfite de soude, à l'état d'une huile presque incolore, peu soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Des préparations de différentes provenances ont montré les points d'ébullition suivants :

A la pression de 12 millimètres.	A la pression de 20 millimètres.	A la pression de 23 millimètres.
110 à 112°	117 à 119°	120 à 122°

Densité du citral d'après différents auteurs :

a) 0.8972 à 15° ; *b*) 0.8844 à 22°

Indice de réfraction :

a) 1.4931 *b*) 1.486116.

La réfraction moléculaire du citral calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2-2}\frac{p}{d}$ était de 49.24 et 49.32, tandis que, calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques dans la molécule du citral, elle était de 47.53. Les deux premiers nombres sont donc trop élevés. Dans son premier travail sur le citral (4), l'un de nous a déjà fait remarquer ces écarts. Nous ne sommes pas encore parvenus à expliquer la raison pour laquelle les réfractions moléculaires sont anormales dans ce cas particulier.

La double combinaison de citral et de bisulfite de soude qui s'obtient facilement à l'état cristallin montre une propriété particulière. Abandonnée pendant un certain temps à une température pas trop basse, avec la solution qui lui a donné naissance, elle se redissout par l'échauffement. Il se forme dans ce cas un sel sodique d'un acide sulfonique que nous n'avons pas encore étudié, et dont les carbonates ou les hydrates alcalins ne précipitent plus le citral inaltéré. E. Looft (5) a récemment appelé l'attention sur un fait analogue.

Le citral retiré de l'huile de citron et de l'huile de citronnelle est optiquement inactif.

Géraniol. — (Diméthyl. 2.6. octdiène. 4.6. ol. 8.)

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{2}{C}H}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH} = \overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{6}{C}} = \overset{7}{CH}.\overset{8}{CH^2}.OH$$

(1) *Mon. scientif.*, Janvier 1894, p. 19.
(2) Voir Fr. W. Semmler : *Berichte*, t. 24, p. 203.
(3) Nous donnons entre parenthèse les noms rationnels proposés par le congrès de Genève, d'abord pour montrer la forme sous laquelle se présente l'emploi pratique de la nouvelle nomenclature, ensuite parce que les combinaisons qui nous occupent portent différents noms suivant qu'elles se trouvent dans différentes huiles essentielles ou se rattachent aux parties constitutives de plusieurs huiles essentielles. Dans ces cas, l'emploi d'une nomenclature rationnelle est particulièrement désirable. Les formules qui représentent ces noms se sont jusqu'ici confirmées par les transformations des corps respectifs. Néanmoins, nous les donnons sous réserve de modifications de détail que l'étude plus approfondie de ces corps peut rendre nécessaire.
(4) *Berichte*, t. 24, p. 202.
(5) Wislicenus, *Ann. der. Chem.*, t. 275, p. 377.

Le géraniol optiquement inactif est l'alcool qui correspond au citral, car le géraniol oxydé par l'acide chromique se transforme en cet aldéhyde (1), et peut, d'autre part, en être régénéré par le sodium métallique et l'alcool. Il est à peine nécessaire de mentionner, que lors de cette transformation, des produits accessoires prennent naissance, qui sont dus soit à l'oxydation plus profonde, soit à la réduction des corps formés.

Les propriétés physiques du géraniol indiquées par l'un de nous (2) ont été confirmées par de nouvelles expériences. Voici ces propriétés :

Le géraniol bout, à 17 millimètres de pression, de 120.5 à 122°5 ; sa densité à 20° est de 0.8894, et son indice de réfraction $^{n}D = 1.4766$.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées	Calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques
48.71	48.66

La concordance entre ces deux nombres est presque complète.

Alcools optiquement actifs en $C^{10}H^{18}O$, *se rapprochant du géraniol inactif.*

De l'huile de rose, C.-U. Eckart (3) a retiré un alcool faiblement lévogyre qui répond à la formule $C^{10}H^{18}O$, et qui a reçu le nom de rhodinol.

L'un de nous (4) a démontré que le coriandrol, l'alcool destrogyre, aliphatique non saturé de l'huile de coriandre, et le linalool, l'alcool lévogyre aliphatique non saturé de l'huile de linaloë (essence du Bursera Delpechiana), répondent à la même formule. Ph. Barbier (5) a étudié d'une façon plus approfondie le linalool retiré par Morin (6) de l'essence de Licari Kanali ; mais, dans ses publications, il a donné à cet alcool le nom de licaréol et en a dénommé les dérivés en conséquence.

Nous avons fait voir (7) que le linalool et son éther acétique forment les principales parties constitutives de l'huile de bergamote.

Nous avons également démontré que des alcools (l'aurantiol et le lavandol) et des éthers acétiques ayant la composition et les propriétés chimiques et physiques — sauf l'odeur — du linalool et de l'acétate de linaloyle, se trouvent dans l'huile de petit grain, et dans l'huile de lavande. Nous pouvons ajouter aujourd'hui que le nérolol, $C^{10}H^{18}O$, l'alcool non saturé aliphatique de l'huile de néroli, et son éther acétique se comportent de la même manière que les composés décrits dans la communication que nous venons de citer (8). En terminant cette communication, nous avons fait remarquer que par l'oxydation des alcools optiquement actifs correspondants, on obtient des aldéhydes ou des cétones en $C^{10}H^{16}O$, qui tous possèdent à un degré très marqué l'odeur du citral, et qu'il est impossible de distinguer avec

---

(1) *Berichte*, t. 24, p. 201.
(2) *Berichte*, t. 23, p. 1098.
(3) *Berichte*, t. 24, p. 4209
(4) *Berichte*, t. 24, p. 206.
(5) Comptes rendus, t. 114, p. 674.
(6) *Ann. Chim. Phy.*, t. 25, p. 427. C. R. 1881, t. 92, p. 998 et 1882, t. 94, p. 733.
(7) F. W. Semmler et Ferd. Tiemann : *Berichte*, t. 25, p. 1180.
(8) Nous avons soumis à la distillation fractionnée, à la pression d'environ 15 millimètres, de l'huile de fleur d'oranger (huile de néroli) de provenance française.

A 75°, il a passé un terpène (20 % environ de l'huile brute) qui, par son tétrabromure fusible à 105°, a été reconnu comme étant le limonène.

La portion bouillant de 88 à 94° (30 % environ de l'huile brute) était formée par un alcool en $C^{10}H^{18}O$, lévogyre, ayant à 20° une densité de 0.8671, et dont les propriétés concordent à peu près avec celles du linalool. Nous désignons provisoirement cet alcool par le nom de nérolol.

Analyse :	C..... 77.94 p. 100 ; H..... 11.50 p. 100
Théorie, $C^{10}H^{18}O$:	C..... 77.92 — ; H..... 11.69 —

La portion 97 à 104° était constituée par l'éther acétique du nérolol (40 % environ de l'huile brute) qui avait une densité de 0.8972 à 20°, et possédait aussi un pouvoir rotatoire lévogyre, bien prononcé. Son odeur ressemblait beaucoup à celle de l'huile de bergamote. La potasse alcoolique décompose cet éther en nérolol et acide acétique.

Analyse :	C..... 73.79 p. 100 ; H.... 10.57 p. 100
Théorie, $C^{12}H^{20}O^{2}$:	C..... 73.49 — ; H.... 10.20 —

Entre 110 et 120°, il distille de nouveau un alcool en $C^{10}H^{18}O$ qui dévie à peine le plan de la lumière polarisée (sur une longueur de 100 millimètres, nous avons observé + 0° 4′′) et qui, à notre avis, est formé en majeure partie par le géraniol.

Analyse :	C .... 77.62 p. 100 ; H.... 11.66 p 100
Théorie, $C^{10}H^{18}O$:	C..... 77.92 — ; H.... 11.69 —

Nous avons déjà eu l'occasion de constater (*Berichte*, t. 25, p. 1185), que l'odeur de l'huile de bergamote n'est pas simple, mais composée, c'est-à-dire qu'elle est déterminée, non par un corps unique, mais par plusieurs substances odorantes. C'est aussi le cas de quelques autres huiles essentielles, et surtout de l'huile de néroli.

certitude les produits d'oxydation en question du citral. Nous ne sommes pas encore à même de nous prononcer sur la question de savoir si le linalool, l'aurantiol, le lavandol et le nérolol sont des corps identiques.

Il faudrait pour cela une méthode de purification qui permettrait de débarrasser ces alcools de la moindre trace de substances étrangères. Nous avons, dans cette voie, institué des expériences sur lesquelles nous comptons revenir plus tard. Les données acquises jusqu'ici militent en faveur de l'identité des alcools nommés plus haut. Les faits observés dans l'étude de l'irone et de l'ionone montrent également que l'odeur différente des alcools en $C^{10}H^{18}O$, identiques par rapport aux propriétés physiques et chimiques, peut être due à la présence de légères traces de différentes matières odorantes (1).

Ces conclusions se trouvent en accord avec les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs.

Peu de temps après la publication de notre travail sur l'huile de bergamote, l'huile de petit grain et l'huile de lavande, MM. J. Bertram et H. Walbaum (2) ont fait paraître un mémoire dans lequel ils relatent les résultats de leurs recherches sur les parties constitutives de l'huile de bergamote et de l'huile de lavande. Ces auteurs arrivent aux mêmes conclusions que nous, et considèrent le linalool de l'huile de bergamote et de l'huile de lavande comme identique avec l'alcool de l'huile de linaloé, ces trois alcools de différente provenance possédant exactement les mêmes propriétés, abstraction faite de quelques légères différences de pouvoir rotatoire. Les mêmes auteurs constatent que par l'oxydation du linalool de différentes provenances par l'acide chromique, il se forme du citral. Nous avons répété cette expérience et nous avons acquis la certitude que, dans les mêmes conditions, les alcools en $C^{10}H^{18}O$ optiquement actifs que nous avons étudiés jusqu'à présent, fournissent toujours, par l'oxydation, du citral inactif (3).

De tous ces alcools, on ne peut considérer pour le moment comme types chimiques que le coriandrol dextrogyre, le rhodinol légèrement lévogyre et le linalool, dont le pouvoir rotatoire varie suivant la provenance.

Le fait que le coriandrol fournit par l'oxydation ménagée un aldéhyde inactif possédant toutes les propriétés du citral, a été démontré par Ph. Barbier (4). M. C. U. Eckart (5), donne le nom de rhodinal à l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ qui se forme par l'oxydation du rhodinol. Par des expériences effectuées sur une plus grande échelle, nous nous sommes convaincus que le rhodinal d'Eckart est identique avec le citral (6).

Ph. Barbier (7) a obtenu, en chauffant à 150° du linalool avec de l'anhydride acétique, à côté d'un terpène, un éther acétique différent de l'acétate de linaloyle, mais isomère de celui-ci, et par la saponification de cet éther, un alcool qui bouillait à une température plus élevée que le linalool, possédant un pouvoir rotatoire gauche encore plus faible, et qui, en raison de son odeur prononcée rappelant celle de la rose, a été dénommé licarhodol.

G. Bouchardat (8), qui a étudié d'une manière approfondie cette réaction, déclare que le licarhodol n'est autre que le géraniol. Les observations que nous avons faites à ce sujet nous permettent de confirmer l'assertion de Bouchardat, malgré que, dans une étude comparée du géraniol et du licarhodol, Barbier (9) ait découvert une légère différence entre ces deux alcools. Si l'on se rappelle que, dans des réactions analogues, il s'établit presque toujours un équilibre qui empêche la transformation d'un isomère dans l'autre d'aller jusqu'au bout, si

---

(1) Le citral est une partie constitutive odorante de l'huile de citron, de même que l'acétate de linaloyle est une partie constitutive odorante de l'huile de bergamote. Il ne faut pas cependant s'imaginer qu'il soit possible de remplacer l'huile de citron par le citral, l'huile de bergamote par l'acétate de linaloyle, ou l'huile de néroli par un mélange de 20 °/₀ de limonène, de 30 °/₀ de nérolol, de 40 °/₀ d'acétate de nérolyle et de 3 °/₀ de géraniol. Les nombreuses expériences faites dans cette voie à notre instigation n'ont donné que des résultats négatifs. D'autres matières odorantes — dont sûrement quelques-unes n'ont pas encore été découvertes — jouent dans les propriétés odorantes des huiles respectives un rôle qui a son importance. Malgré cet état de choses, il est à notre avis hors de doute que, dans le développement rationnel de la parfumerie, les composés chimiques purs — citral, linalool, acétate de linaloyle, géraniol, etc., — trouveront un emploi avantageux et rendront d'importants services.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. J., t. 45, p. 590.

(3) J. Bertram et Walbaum ont encore démontré dans l'huile de lavande la présence de petites quantités d'éther linaloylique de l'acide butyrique, et ont fait ressortir l'existence probable dans ces huiles des éthers linaloyliques, des acides propionique et valérianique.

(4) C. R., t. 116, p. 1460.

(5) *Loco citato.*

(6) La transformation du rhodinol en citral montre clairement que la composition du rhodinol répond à la formule d'Eckart $C^{10}H^{18}O$, et non à la formule $C^{10}H^{20}O$ proposée récemment par M. Markovnikoff et Reformatsky (*Journ. prakt. Chem.*, t. 48, p. 293). A notre connaissance, on n'a pas encore observé jusqu'ici la transformation sous l'action de l'acide chromique, d'un alcool non saturé aliphatique en un aldéhyde aliphatique encore moins saturé, et renfermant une liaison éthylénique en plus.

(7) C. R., t. 116, p. 1200, *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 586.

(8) C. R., t. 116, p. 1253, *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 658.

(9) C. R., t. 117, p. 122, *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 730.

l'on tient compte de ce que les alcools en question et leurs éthers ne peuvent être séparés les uns d'avec les autres que par la distillation fractionnée, et que la seule différence essentielle constatée par Barbier entre le licarhodol, et le géraniol consiste dans un léger écart de pouvoir rotatoire, on n'hésitera pas à admettre que le licarhodol de Barbier est un géraniol souillé d'une petite quantité de linalool.

La formule du géraniol :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH}.CH^2.CH = CH.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{C} = CH.CH^2.OH \end{array}$$

ne laisse pas prévoir l'existence de configurations stéréochimiques optiquement actives, étant donné qu'elle ne renferme pas de carbone asymétrique. En admettant que cette formule soit correcte, on a à envisager la migration de la liaison éthylénique dans le sens des formules :

$$CH^3.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{C} = CH.CH = CH.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH}.CH^2.CH^2OH$$

ou

$$CH^2 = \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{C}.CH^2.CH = CH.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH}.CH^2CH^2OH$$

s'il s'agit de la transformation du géraniol en un alcool isomère décomposable en plusieurs configurations optiquement actives.

C'est sur le rétablissement de la position primitive des liaisons éthyléniques dans la molécule des alcools ainsi constitués que peut reposer la transformation des alcools en $C^{10}H^{18}O$ optiquement actifs en géraniol.

Comme ces alcools actifs fournissent tous, par l'oxydation ménagée, du citral, il est évident que le squelette d'atomes de carbone contenu dans celui-ci, doit préexister dans la molécule des alcools. C'est pour ces raisons que nous ne pouvons admettre les formules attribuées par Barbier (1) aux alcools actifs en question. La formation constante du citral inactif, même par les alcools actifs, semble indiquer que les doubles liaisons manifestent une tendance à la migration vers la portion électronégative et chargée d'oxygène de la molécule. Une tendance analogue a été observée par Fittig et ses élèves dans l'étude des acides non saturés.

En ce qui concerne les terpènes qui se forment par l'action des agents deshydratants sur les alcools en $C^{10}H^{18}O$, nous ne les avons pas étudiés de près, vu que leur constitution n'est pas encore établie avec assez de certitude, pour qu'ils puissent servir de point de départ pour l'étude de la constitution des corps à chaîne ouverte qui s'y rattachent.

Nous avons cru nécessaire de donner tous ces détails pour définir aussi nettement que possible les rapports qui existent entre les composés de la série du citral, que nous avons étudiés, et les alcools en $C^{10}H^{18}O$ connus jusqu'à présent, et pour rendre claire la façon dont les composés du citral dérivent de ces alcools.

Des substances qui vont être décrites plus loin, plusieurs sont déjà connues. C'est ainsi que l'acide rhodinolique d'Eckart est identique avec l'acide géranique. Barbier (2) a déjà transformé le citral préparé avec le linalool, en citraloxime, celle-ci en nitrile de l'acide géranique, et le nitrile en l'acide géranique lui-même.

Nous avons mis à profit l'accessibilité du citral pour préparer ses dérivés en plus grandes quantités et pour les caractériser par de nouvelles transformations.

Citraloxime (diméthyl. 2.6. octdièn. 4.6. oxime.8.)

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{\overset{6}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{CH}=AzOH$$

La citraloxime se forme aussitôt et avec dégagement considérable de chaleur, lorsqu'on ajoute du citral à la quantité équivalente de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique et additionnée de soude.

L'oxime isolée présente une huile jaune qui bout à 143-145° à la pression de 12 millimètres, a une densité de 0.9386 à 20° et un indice de réfraction $n_D = 1.51433$.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyleniques.
53.59	51.77

(1) Comptes-rendus, t. 116, p. 1063 et 1201 ; t. 117, p. 122 et 178.
(2) Comptes-rendus, t. 116, p. 883.

Comme dans le cas du citral, les valeurs calculées d'après les données observées pour la réfraction moléculaire de la citraloxime sont encore trop hautes.

Analyse :	C... 71.51,71.72 p. 100 ;	H... 10.32,10.27 p. 100 ;	Az... 8.56,8.82 p. 100.
Théorie, $C^{10}H^{17}AzO$:	C... 71.86 — ;	H... 10.18 — ;	Az... 8.39 —

Soumise à la distillation sous la pression atmosphérique, la citraloxime perd de l'eau, et il se forme, d'une part, le nitrile correspondant, et d'autre part, une base dont l'étude n'est pas encore terminée.

La phénylhydrazone du citral, $C^{10}H^{16}=Az^{2}HC^{6}H^{5}$, se forme avec élimination d'eau lorsqu'on ajoute du citral à de la phénylhydrazine. Elle présente une huile rouge qui, étant chauffée, se décompose même dans *le vide*, avec dégagement d'ammoniaque. C'est pour cette raison que nous n'en avons pas fait l'analyse élémentaire. Avec les phénylhydrazines substituées, on peut probablement obtenir des composés cristallisables. Nous chercherons à préparer ceux-ci parce qu'ils se prêteront peut-être au dosage quantitatif du citral.

L'anilide du citral, $C^{10}H^{16}.AzC^{6}H^{5}$, prend naissance lorsqu'on fait chauffer au bain d'huile à environ 150°, quantités équivalentes de citral et d'aniline. C'est une huile jaune bouillant vers 200° à la pression de 20 mm.

Analyse :	C... 84.37 p. 100 ;	H... — p. 100 ;	Az... 6.29 p. 100.
Théorie, $C^{16}H^{21}Az$:	C... 84.58 — ;	H... 9.25 — ;	Az... 6.16 —

L'ammoniaque agit également sur le citral avec élimination d'eau, comme on peut l'observer facilement en faisant passer un courant d'ammoniaque soigneusement desséchée dans la dissolution de citral dans l'éther absolu. L'huile qui reste après l'évaporation de l'éther se décompose à la distillation dans le vide avec formation d'une base que nous n'avons pas encore étudiée.

Nous n'avons donc pas pu déterminer la composition du produit de condensation de l'ammoniaque et du citral.

Le nitrile de l'acide géranique (diméthyl.2.6. octdièn.4.6. nitrile.8.) —

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{6}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{CAz}$$

s'obtient en quantité presque théorique en faisant chauffer à l'ébullition pendant 30 minutes environ dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 1 partie de citraloxime et 2.5 parties d'anhydride acétique, chassant l'acide acétique formé, ainsi que l'anhydride acétique en excès, et redistillant le résidu dans le vide. Il présente un liquide incolore, aisémen soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, bouillant à 110° à la pression de 10 millimètres et ayant une densité de 0.8709 á 20° et un indice de réfraction $n_D = 1.4759$.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques.
48.2	47.5

La valeur trouvée est pour ce composé un peu supérieure à la valeur théorique, tandis que pour le citral et son oxime, les nombres trouvés dépassaient de plusieurs unités les nombres théoriques.

Analyse :	C... 80.51 p. 100 ;	H... 10.15 p. 100 ;	Az... 9.46 p. 100.
Théorie, $C^{10}H^{15}Az$:	C... 80.54 — ;	H... 10.07 — ;	Az... 9.39 —

Mis en digestion avec une solution alcoolique d'hydroxylamine, le nitrile de l'acide géranique se transforme en une amidoxime huileuse.

Acide géranique (diméthyls.2.6. octdiénique.4.6.8.)

$$\overset{1}{CH^3}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{2}{CH}}.\overset{3}{CH^2}.\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}.\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{6}{C}}=\overset{7}{CH}.\overset{8}{CO^2H}$$

L'acide géranique a été préparé pour la première fois par l'un de nous (1) en chauffant du citral avec de l'eau et de l'oxyde d'argent. Ce procédé est incommode et ne se prête pas à la préparation de grandes quantités de cet acide. L'acide géranique s'obtient beaucoup plus facilement, bien qu'avec des rendements qui ne sont pas quantitatifs, en chauffant son nitrile avec de la potasse alcoolique, jusqu'à ce que l'ammoniaque cesse de se dégager. On chasse l'alcool dans un courant de vapeur qui entraîne en même temps que l'alcool, des quantités

(1) F. W. Semmler, *Berichte*, t. 24, p. 203.

considérables d'huiles exemptes d'azote sur lesquelles nous reviendrons plus loin. La solution alcaline qui reste dans le ballon est agitée avec de l'éther pour éliminer des produits accessoires résineux, ensuite acidulée, et épuisée encore une fois par l'éther qui dissout l'acide géranique formé.

Celui-ci présente une huile incolore, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, possédant l'odeur des acides gras supérieurs, bouillant à 153° à la pression de 13 millimètres: Sa densité est de 0.964 à 20° et son indice de réfraction $n_D = 1.4797$.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques.
49.47	49.35

Les deux nombres s'accordent, comme on voit, presque complètement.

Analyse : C.... 71.45 p. 100 ; H.... 9.61 p. 100.
Théorie, $C^{10}H^{16}O^2$: C.... 71.43 — ; H.... 9.52 —

Soumis à la distillation à la pression atmosphérique, l'acide géranique se décompose avec dégagement d'anhydride carbonique et formation d'un hydrocarbure qui a reçu le nom de géraniolène (diméthyle.2.6. heptdiène.4.6.)

Oxydation du citral.

On peut prévoir qu'un aldéhyde non saturé ayant la composition du citral fournira, même par l'oxydation modérée, non seulement l'acide correspondant, mais encore des corps plus chargés d'oxygène ou résultant de la désagrégation partielle de la substance employée. Pour la vérification de la formule du citral, tous les produits présentent un intérêt qui ne proviennent pas de la décomposition profonde de la molécule de citral en acides appartenant aux séries inférieures d'hydrocarbures.

Lorsqu'on suspend du citral (80 grammes) dans de l'eau glacée et qu'on ajoute l'émulsion obtenue par petites portions et en agitant fréquemment à un mélange, refroidi à 0°, de 2 litres d'eau, de 2 kilogrammes de glace, de 300 grammes de bichromate de potasse et de 400 grammes d'acide sulfurique concentré, l'acide chromique est réduit en quelques heures, malgré la basse température. On épuise par l'éther, et on agite l'extrait éthéré avec de la soude pour éliminer les acides organiques qu'il renferme. L'huile neutre qui reste dissoute dans l'éther, renferme comme portion principale à côté d'autres substances bouillant à une température plus élevée, la méthylhexylènecétone, $C^8H^{14}O$, obtenue pour la première fois par Wallach (1) par la distillation sèche de l'anhydride cinéolique. La nouvelle nomenclature attribue à ce composé un nom très clair, et pour cette raison nous l'appellerons dans la suite méthylhepténone.

La substance obtenue en acidulant et épuisant par l'éther la solution de soude, forme un sirop acide aisément soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, est exempte d'acide isobutyrique et d'acide isovalérianique, et l'acide géranique ne doit s'y trouver qu'en très petite quantité. Ni l'acide, ni aucun de ses sels n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé. Mais lorsqu'on soumet l'acide à la distillation sèche, on obtient au moins 30 p. 100 en poids de méthylhepténone pure. Nous croyons ne pas nous tromper en admettant que le sirop acide incristallisable est principalement formé par un acide glycérique substitué, l'acide diméthyl.2.6. octèn.4. diolique 6.7.8.

```
1    2   3     4    5   6 ¦ 7       8
CH³.CH.CH²CH=CH.C.O¦H.CH.OH.CO²H.
     |              |  ¦
     CH³            CH³¦
```

Cet acide, soumis à la distillation sèche, se décompose, dans le sens indiqué par la ligne ponctuée, en méthylhepténone et acide glycolique, ou aldéhyde formique et acide formique.

Exactement les mêmes produits d'oxydation s'obtiennent lorsqu'on oxyde en solution acétique le citral par l'acide chromique, à une température inférieure à 0°.

Oxydation du géraniol.

Lorsqu'on oxyde le géraniol par l'acide chromique, à une température pas trop basse, on obtient l'aldéhyde correspondant, le citral. La formation de celui-ci s'explique facilement. Le groupe CH^2OH qui préexiste dans le géraniol, s'oxyde le premier. L'aldéhyde ainsi formé se dissout dans le géraniol en excès et se trouve, malgré sa grande altérabilité, soustrait à des transformations ultérieures. Le géraniol et le citral sont tous les deux volatils dans un

(1) *Ann. d. Chem.*, t. 258, p. 333.

courant de vapeur, et dans le mélange de ces deux substances qui se trouve dans la portion distillée, on peut isoler le citral en le combinant au bisulfite de soude.

L'oxydation du citral en acide géranique semble être plus difficile que celle du géraniol en citral. Comme nous nous en sommes convaincus par des expériences particulières, l'acide géranique qui se forme dans ces conditions subit une oxydation plus profonde en présence d'un excès d'oxydant. En raison de *son point* d'ébullition très élevé, l'acide géranique ne peut pas être isolé par distillation, et sa séparation est d'autant plus difficile que son produit d'oxydation immédiat, l'acide glycérique substitué, mentionné plus haut, possède également des propriétés acides. Dans ces conditions, on conçoit que jusqu'ici l'acide géranique n'ait pu être décelé parmi les produits d'oxydation du géraniol par l'acide chromique.

Mais si l'on se place dans des conditions qui permettent, d'une part, d'effectuer la transformation complète du géraniol, et d'autre part, d'éviter la décomposition profonde de la molécule de géraniol, si, par exemple, on opère à basse température, comme dans l'oxydation du citral, on obtient comme produits principaux les mêmes composés, à savoir : l'acide sirupeux qui est probablement un acide glycérique substitué, et la méthylhepténone qui s'obtient en plus grande quantité par la distillation sèche du sirop acide.

Méthyl.2. heptén.4. ol.6.

```
1   2   3    4    5   6      7
CH³.CH.CH².CH=CH.CH.OH.CH³
    |
    CH³
```

Nous avons dit plus haut que, par la saponification du nitrile de l'acide géranique, on n'obtient pas de rendements quantitatifs en acide géranique, mais qu'il se forme toujours, dans ces conditions, des quantités considérables d'huiles neutres, volatiles dans un courant de vapeur. Ces huiles renferment d'ordinaire des proportions notables de méthylhepténone, comme nous nous en sommes assurés en isolant cette cétone au moyen du bisulfite de soude. Elles contiennent en outre un corps de nature alcoolique. C'est ce corps qui constitue presque exclusivement la masse des huiles indifférentes, lorsqu'on emploie pour la saponification une solution alcoolique très concentrée de potasse caustique. Pour isoler l'alcool formé, on n'a qu'à étendre d'eau la solution alcoolique et alcaline, à épuiser par l'éther, à chasser le dissolvant, et à redistiller à la pression atmosphérique l'huile résiduelle. Celle-ci a une odeur particulière qui rappelle celle du linalool. Son point d'ébullition est situé à 175°, sa densité est de 0.8545 à 20° et son indice de réfraction n_D est égal à 1.4505.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction des atomes, en admettant deux liaisons éthyléniques.
40.40	40.05

Analyse : C..... 75.30 p. 100 ; H..... 12.54 p. 100.
Théorie, $C^8H^{16}O$: C..... 74.98 p. 100 ; H..... 12.52 p. 100.

Cet alcool que nous avons déjà préparé depuis quelque temps, est identique avec l'alcool que O. Wallach (1) a obtenu en réduisant par l'alcool et le sodium la méthylhepténone (méthylhexylènecétone).

Méthyl.2. heptén.4. one.6. (méthylhexylènecétone).

```
1   2   3    4    5  6  7
CH³.CH.CH².CH=CH.CO.CH³
    |
    CH³
```

Lorsqu'on agite le méthylhepténol à la température ordinaire avec la quantité d'acide chromique exactement suffisante pour oxyder deux atomes d'hydrogène, il se transforme nettement en méthylhepténone. Nous avons mentionné plus haut que la méthylhepténone se forme en quantité plus considérable, lorsque le nitrile de l'acide géranique est saponifié par une solution peu concentrée de potasse alcoolique. La méthylhepténone que nous avons examinée a montré les mêmes propriétés que la méthylhexylènecétone préparée par Wallach avec l'anhydride cinéolique. Elle présente un liquide sentant l'acétate d'amyle, bouillant de 173 à 174°, ayant une densité de 0.8602 à 20° et un indice de réfraction n_D = 1.4445. La méthylhepténone se combine au bisulfite de soude en formant une double combinaison aisément cristallisable, lorsqu'on abandonne le mélange de ces deux substances à

(1) *Ann. d. Chem.*, t. 275, p. 171.

lui-même pendant un temps plus ou moins long. Cette double combinaison se comporte comme la double combinaison correspondante du citral : chauffée avec du bisulfite de soude en excès, elle fournit un produit aisément soluble dans l'eau, et qui ne se décompose plus par la soude.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction en admettant deux liaisons éthyléniques.
38.94	38.72

Analyse : C.... 75.15 p. 100 ; H.... 11.56 p. 100.
Théorie, $C^8H^{14}O$: C.... 76.19 — H.... 11.11 —

Au cours de notre travail, nous nous sommes trouvés à cinq occasions différentes en présence de méthylhepténone. Nous l'avons obtenue :

1° Comme produit direct de l'oxydation du géraniol ;

2° Comme produit direct de l'oxydation du citral ;

3° A la distillation sèche de l'acide sirupeux qui est formé principalement par l'acide diméthyl. 2. 6. octène. 4. diol. 6. 7. ique 8 ;

4° Comme produit direct de la décomposition du nitrile de l'acide géranique ;

Et 5° Comme produit d'oxydation du méthylhepténol qui se forme par la saponification de ce nitrile.

La méthylhepténone appartient donc sans aucun doute aux premiers produits de désagrégation de tous les corps de la série du géranial (citral).

Par l'action de la potasse alcoolique sur le nitrile de l'acide géranique, le reste

$$\begin{array}{l} — C = CH.\ CAz \\ \ \ \ \ | \\ \ \ CH^3 \end{array}$$

se transforme en — CO. CH^3 avec élimination de deux atomes de carbone. Nous nous bornons à constater ce fait, sans nous arrêter aux phases isolées de cette réaction particulière que nous espérons élucider par de nouvelles expériences. Mais, dès à présent, il paraît probable que le méthylhepténol trouvé à côté de la méthylhepténone, résulte de l'action sur la méthylhepténone de substances fortement réductrices — peut-être d'aldéhyde formique — qui ont également pris naissance dans cette décomposition. Le méthylhepténol est donc un produit de décomposition secondaire, et non primaire.

M. O. Wallach (1) attribue, en se basant sur ses expériences, à la méthylhepténone (méthylhexylénecétone) la même formule que nous ; mais il ne se prononce pas sur la position de la double liaison dans la molécule de la cétone non saturée et, ayant constaté que par l'échauffement avec l'acide sulfurique étendu, le méthylhepténol se transforme en oxyde cyclique, il est porté à placer la double liaison dans le sens de la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3.\ CH.\ CH = CH.\ CH^2.\ CO.\ CH^3. \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ \ \ CH^3 \end{array}$$

Il explique comme il suit la transformation qui vient d'être mentionnée :

Le composé
$$\begin{array}{l} CH^3.\ CH.\ CH = CH.\ CH^2.\ CH.\ OH.\ CH^3 \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ \ \ CH \end{array}$$

fournit, en fixant de l'eau, le corps
$$\begin{array}{l} CH^3.\ CH.\ CH.\ OH.\ CH^2.\ CH^2.\ CH.\ OH.\ CH^3. \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ \ \ CH^3 \end{array}$$

Par une nouvelle élimination d'eau, celui-ci se convertit en l'oxyde :

$$\begin{array}{l} \ O \\ CH^3.\ CH.\ CH.\ CH^2.\ CH^2.\ CH.\ CH^3. \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ \ \ CH^3 \end{array}$$

Nous croyons aussi que c'est cette dernière formule qui revient en première ligne à l'oxyde saturé en question. Seulement, les données trop insuffisantes que nous possédons actuelle-

(1) *Loco citato.*

ment sur la formation des anhydrides glycoliques, ne permettent pas de nous prononcer en connaissance de cause sur la question de savoir si l'alcool diatomique :

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3. & CH. & CH^2. & CH. & CH^2. & CH. & CH^3 \\ & | & & | & & | & \\ & CH & & OH & & OH & \end{array}$$

que nous faisons dériver du méthylhepténol, se prête à la formation d'anhydrides.

Nous ferons encore observer que, dans l'étude de cette sorte de substances non saturées, il faut tenir compte des migrations possibles des doubles liaisons par suite de la fixation et de l'élimination réitérées de l'eau par l'action des acides et des alcalis.

Dans ces conditions, il ne reste qu'à déterminer laquelle des deux formules possibles de la méthylhepténone répond au plus grand nombre de ses transformations, ou au plus grand nombre de transformations de ses dérivés.

Nous avons déjà mentionné plus haut que tous les composés de la série du citral (géranial) renferment les restes bivalents $C^{18}H^{14}$ de la méthylhepténone. A notre avis, les résultats obtenus jusqu'ici dans l'étude de ces composés, reçoivent l'interprétation la plus simple, si l'on admet que ce reste a pour formule de constitution

$$\begin{array}{ccccc} CH^3. & CH. & CH^2. & CH = CH. & C= \\ & | & & & | \\ & CH^3. & & & CH^3 \end{array}$$

et que, par conséquent, la méthylhepténone répond à la formule :

$$\begin{array}{ccccc} CH^3. & CH. & CH^2. & CH = CH. & CO. CH^3. \\ & | & & & \\ & CH^3 & & & \end{array}$$

Nous chercherons de notre côté à vérifier expérimentalement cette formule.

Action du brome et de la soude caustique sur la méthyl. 2. heptén. 4. one. 6.

Tribromoheptanomol. (Méthylhexylènecétone).

$$C^8H^{13}Br^3O^2 = C^8H^{12}Br^3O\,(OH).$$

On obtient un dérivé caractéristique et bien cristallisable de la méthylhepténone lorsqu'on ajoute par petites portions 1 molécule de celle-ci à une solution bien refroidie de 3 molécules de brome dans 2 molécules de soude caustique. Par agitation, il se sépare immédiatement une huile lourde qui tombe au fond du vase, et qui se prend au bout d'un certain temps en une masse cristalline. Pour éliminer le brome libre, on agite la solution éthérée de celle-ci avec une lessive de soude, on évapore l'éther, et on fait recristalliser le résidu dans de la ligroïne à point d'ébullition peu élevé, en ajoutant du charbon animal. On obtient de cette façon des cristaux blancs comme de la neige et disposés concentriquement qui fondent de 98 à 99°, et se décomposent déjà à la température ordinaire, lorsqu'ils sont exposés pendant un certain temps à l'air.

Analyse :	C... 25.31, 25.69 p. 100;	H... 3.37, 3.44 p. 100;	Br. 62.84, 62.88 p. 100.
Théorie, $C^8H^{13}Br^3O^2$:	C... 25.19, —	H... 3.41, —	; Br. 62.99, —

Cette analyse montre que le composé bromé s'est formé par la substitution de 2 atomes de brome à 2 atomes d'hydrogène dans la molécule de méthylhepténone, et par l'addition simultanée des éléments de l'acide hypobromeux.

Géraniolène (diméthyl. 2. 6. heptdiène. 1. 3.).

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{1}{CH^2} = & \overset{2}{C}. & \overset{3}{CH} = & \overset{4}{CH}. & \overset{5}{CH^2}. & \overset{6}{CH}. & \overset{7}{CH^3}. \\ & | & & & & | & \\ & CH^3 & & & & CH^3 & \end{array}$$

Soumis à la distillation sèche à la pression atmosphérique, l'acide géranique se décompose en anhydride carbonique et un hydrocarbure de la formule C^9H^{16}. L'hydrocarbure purifié par distillation réitérée sur du sodium, forme une huile claire, bouillant de 142 à 143° et ayant une densité de 0,757 à 20° et un indice de réfraction $n_D = 1.4368$.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction en admettant deux liaisons éthyléniques.
42.90	43.04

Analyse :	C.... 86.61 p. 100 ;	H.... 12.80 p. 100.
Théorie, C^9H^{16} :	C.... 87.09 — ;	H.... 12.91 —

Le diméthylheptdiène fixe en dissolution dans le tétrachlorure de carbone, 4 atomes de brome. La coloration du brome ajouté dans cette proportion disparait complètement au bout d'un certain temps. L'huile qui s'obtient après l'évaporation du tétrachlorure de carbone est reprise par la ligroïne bouillant à une température peu élevée, le dissolvant est chassé, et le résidu est desséché sur l'acide sulfurique concentré.

Dosage du brome :	Br.... 71.42	p. 100.
Théorie; $C^9H^{16}Br^4$:	Br.... 72.07	—

Le diméthylheptdiène se transforme donc par l'action du brome, en un diméthylheptane tétrabromé, probablement le diméthyl. 2. 6. tétrabrom. 1. 2. 3. 4. heptane. Ceci confirme la présence de deux liaisons éthyléniques dans la molécule du diméthylheptdiène.

Transformation des termes de la série du citral (géranial) *en composés cycliques.*

La pseudoïonone, un dérivé aliphatique du citral, se transforme par l'action des acides minéraux étendus, en ionone, une cétone qui renferme une chaîne de carbone fermée. La conversion de l'ionone en un hydrocarbure, l'ionène, qui renferme un double noyau, et les produits d'oxydation de l'ionène, ont montré très clairement la manière dont se ferme la chaîne des atomes de carbone.

Nous avons cherché à déterminer expérimentalement si la formation d'une chaîne fermée, qui accompagne la conversion de la pseudoïonone en ionone, a généralement lieu, dans des conditions identiques ou analogues, dans la série du citral.

Par les expériences suivantes que nous rapportons à titre d'exemple, on verra que, d'une façon générale, les termes de la série du citral se transforment en composés cycliques, par l'action des acides minéraux étendus. Il va de soi que, suivant la nature chimique du corps à traiter, les conditions des expériences peuvent varier dans leurs particularités.

Les formules de constitution attribuées aux composés qui suivent résultent de la composition du noyau d'atomes contenu dans l'ionone.

Acide isogéranique (méthyl. 1. diméthyl. 5. cyclohexène 2. méthylique. 6.).

```
H³C\  /CH³
     C
    / 5 \
H²C  4  6  CH.CO²H
  |  3  1  |
HC   \ 2 /  CH.CH³
     CH
```

On prépare cet acide en agitant à basse température l'acide géranique huileux avec de l'acide sulfurique à 65 ou 70 p. 100. Dans ces conditions, l'acide géranique se modifie peu à peu. On étend d'eau la solution sulfurique et on épuise par l'éther le produit de la réaction. Recristallisé dans l'eau ou la ligroïne, l'acide isogéranique ainsi obtenu forme des aiguilles blanches fusibles à 103°5, peu solubles dans l'eau, même à chaud, aisément solubles dans l'alcool et l'éther. Soumis à la distillation dans le vide, il bout à 38° à la pression de 11 millimètres. Il peut aussi être distillé à la pression atmosphérique sans décomposition.

Analyse :	C.... 70.97 p. 100 ;	H.... 9.37 p. 100.
Théorie ; $C^{10}H^{16}O^2$:	C.... 71.43 — ;	H.... 9.52 —

Analyse du sel argentique :	C.... 43.65 p. 100 ;	H.... 5.48 p. 100 ;	Ag.... 39.37 p. 100.
Théorie ; $C^{10}H^{15}AgO^2$:	C.... 43.63 — ;	H.... 5.45 — ;	Ag.... 39.27 —

Acide dihydroisogéranique bibromé. — (Méthyl. 1. diméthyl. 5. bibrom. 2. 3. cyclohexaneméthylique. 6.).

```
H³C\  /CH³
     C
    / 5 \
H²C  4  6  CH.CO²H
  |  3  1  |
BrHC \ 2 /  CH.CH³
     C
     HBr
```

Cet acide se forme lorsque, à 1 molécule d'acide isogéranique dissous dans du chloroforme anhydre, on ajoute 1 molécule de brome également dissous dans le chloroforme. La solution se décolore lentement. En évaporant le dissolvant dans le vide, on obtient un résidu huileux qui se solidifie peu à peu étant abandonné à lui-même sur l'acide sulfurique concentré. La

bouillie des cristaux est pressée dans du papier à filtrer qui absorbe les impuretés huileuses, et recristallisée dans de la ligroïne bouillante en présence de noir animal. En faisant refroidir la solution ligroïque dans de la glace, l'acide isogéranique bibromé se sépare en cristaux blancs fusibles à 121°.

Analyse : Br.... 48.19 p. 100.
Théorie ; $C^{10}H^{16}Br^2O^2$: Br.... 48.78 —

Dérivé dihydroxylé de l'acide dihydroïsogéranique. — (Méthyl. 1. diméthyl. 5. cyclohexanediol. 2. 3. méthylique. 6.)

H^3C CH^3 / C / H^2C (4, 5, 6) C.CO^2H / HO.HC (3, 2, 1) CH.CH^3 / CH.OH

Ce dérivé prend naissance, lorsqu'à la dissolution d'acide isogéranique dans une lessive de soude, on ajoute, en faisant refroidir dans de la glace, une quantité de permanganate de potasse telle que, pour 1 molécule d'acide isogéranique en présence, il y ait 1 atome d'oxygène disponible. Le liquide filtré est traité par l'acide sulfurique et épuisé par l'éther. Par l'évaporation de l'éther, il reste une huile qui se prend peu à peu en cristaux aisément solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine solubles dans la benzine et la ligroïne. Par recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient le nouveau dioxyacide en cristaux bien formés fusibles de 195 à 196°.

Analyse : C.... 59.38 p. 100 ; H.... 8.57 p. 100.
Théorie, $C^{10}H^{18}O^4$: C.... 59.40 — ; H.... 8.91 —

Nitrile de l'acide isogéranique. — (Méthyl. 1. diméthyl. 5. cyclohexène. 2. méthylnitrile. 6.).

H^3C CH^3 / C / H^2C (4, 5, 6) H.CAz / HC (3, 2, 1) CH.CH^3 / CH

Lorsqu'on traite le nitrile de l'acide géranique par l'acide sulfurique à 70 p.100, de même qu'on a traité l'acide géranique pour le transformer en acide isogéranique, il se transforme en un nitrile isomère de constitution cyclique. Celui-ci bout de 87 à 88° à la pression de 11 millimètres. Sa densité est de 0.9208 à 20°, et son indice de réfraction n^D est de 1.4734.

Réfraction moléculaire :

Calculée d'après les données observées.	Calculée d'après les incréments de réfraction en admettant deux liaisons éthyléniques.
45.43	45.53

Analyse : C.... 80.10 p. 100 ; H.... 10.34 p. 100 ; Az.... 9.64 p. 100.
Théorie, $C^{10}H^{15}Az$: C.... 80.54 — ; H.... 10.07 — ; Az.... 9.39 —

En saponifiant le nitrile de l'acide isogéranique, on obtient l'acide isogéranique cristallisé; mais la saponification ne se produit que difficilement et exige un temps considérable.

L'amidoxine du nitrile isogéranique est un corps solide fusible à 165°.

Isogéraniolène. — (Méthyl. 1. diméthyl. 5. cyclohexène. 2.)

H^3C CH^3 / C / H^2C (4, 5, 6) CH^2 / HC (3, 2, 1) CH.CH^3 / CH

Le géraniolène (diméthyl. 2. 6. heptdiène. 1. 3.), qui se produit par la distillation sèche à la pression atmosphérique de l'acide géranique aliphatique est, lui aussi, transformé par l'action des acides étendus — par exemple, par l'échauffement pendant 4 heures au bain-marie avec l'acide sulfurique à 60 p. 100 — en un hydrocarbure cyclique qui répond à la

formule ci-dessus. L'hydrocarbure rectifié plusieurs fois sur du sodium bout de 133 à 140°, a une densité de 0,7978 à 22° et un indice de réfraction $n_D = 1,4434$.

Analyse : C.... 86.98 p. 100 ; H.... 12.67 p. 100.
Théorie, C^9H^{16} : C.... 87.09 — ; H.... 12.91 —

Réfraction moléculaire :

D'après les données observées.	D'après les incréments de réfraction en admettant deux liaisons éthyléniques.
41.2	41.18

Dans l'inversion des différents termes de la série du citral sous l'action de l'acide sulfurique étendu, des isomères cycliques prennent naissance, qui ont un point d'ébullition situé plus bas, une densité plus élevée et une réfraction d'ordinaire un peu plus faible, comme le montre le tableau suivant :

	Point d'ébullition	Densité	Indice de réfraction
a) Pseudoïonone	143 à 145° (à la pression de 12 m/m	0.9044	1.5275
b) Ionone	126 à 128 (à 12 m/m)	0.9351	1.5070
a) Acide géranique	153° (à 10 m/m)	0.964	1.4797
b) Acide isogéranique	138° (à 11 m/m)	—	—
a) Nitrile géranique	110° (à 10 m/m)	0.8709	1.4759
b) Nitrile isogéranique	87 à 88° (à 12 m/m)	0.9208	1.4734
a) Géraniolène	142 à 143° (à la pression atmosphérique)	0.7570	1.4368
b) Isogéraniolène	138 à 140° (à la pression atmosphérique)	0.7978	1.4434

Ce travail, que nous comptons continuer, a été fait, en partie au laboratoire de la fabrique Haarmann et Reimer, en partie aux Instituts chimiques des Universités de Greifswald et de Berlin. Nous remercions M. le docteur R. Schmidt, qui a entrepris à Holzminden l'oxydation sur une grande échelle du géraniol et du citral, et nos assistants, MM. les docteurs J. Helle à Greifswald, et K. Stephan à Berlin.

Pour terminer ce chapitre, voici quelques indications sur l'action physiologique de l irone et de l'ionone dont il a été question dans le précédent numéro.

Des cobayes adultes ont reçu plusieurs fois 1 gr. d'ionone sous forme d'émulsion sans manifester le moindre trouble. A un chien pesant 8 kilogrammes, on a administré pendant six jours consécutifs 1 gr. d'ionone suspendu dans 250 c. c. d'eau. L'animal ne présentait rien d anormal. Il était gai, avait bon appétit et des selles normales. L'urine ne contenait ni albumine, ni sucre, et se colorait en rouge par l addition de soude. Ces expériences ayant démontré que l'ionone n'était pas toxique aux doses indiquées plus haut, l'auteur a pris lui-même plusieurs fois de l'ionone — trois fois pendant une semaine et ensuite pendant 8 jours consécutifs cinq gouttes à la fois — sans que son état général en ait subi une atteinte quelconque.

Il va de soi que l'ionone en substance, c'est-à-dire à l'état non étendu, exerce une excitation locale.

On a également fait quelques expériences avec l'irone dont l'auteur avait 5 grammes à sa disposition.

Il a administré deux fois à un chien 1 gr. d'irone sans aucun résultat, et lui-même a pris plusieurs fois trois gouttes d'irone dans de l'eau-de-vie étendue sans ressentir le moindre trouble.

A. Bach.

REVUE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LES INDUSTRIES TINCTORIALES PENDANT CES DERNIÈRES ANNÉES

Par **M. E. Grandmougin.**

(*Suite.*)

III. — BLANCHIMENT (1)

A. — *Coton.*

Peu de chose à signaler dans le blanchiment du coton ; celui-ci s'effectue soit d'après l'ancien procédé, soit d'après le nouveau avec le *Kier* (chaudière) de Mather et Platt.

Au sujet de ce dernier, M. Prudhomme a trouvé dernièrement (2) un document historique très intéressant.

Le blanchiment du coton a été étudié en détail par M. Albert Scheurer (3). Son travail a paru *in extenso* dans le *Moniteur* (4) et comporte non seulement l'étude de l'ancien procédé de blanchiment, mais aussi du nouveau, dont l'avantage, si toutefois celui-ci existe, résiderait plutôt dans la perfection des appareils que dans les procédés chimiques.

Le même procédé de H. Koechlin-Mather-Platt a fait l'objet d'une note de M. Camille Koechlin (5).

Un procédé de blanchiment analogue à celui de Mather-Platt est celui breveté en 1890 par MM. Bentz, Edmeston et Grether.

Il consiste à imprégner les tissus à blanchir avec des lessives alcalines et à les vaporiser ensuite au large dans un appareil approprié, puis à passer en chlorure de chaux, etc.

La description de l'appareil à vaporiser qui, comme pour le procédé Mather-Platt, est le point principal de la méthode, demanderait trop de place pour être développé, ici et serait à peu près inintelligible sans figure. Nous y renoncerons donc.

Ce procédé de blanchiment n'a du reste guère d'intérêt pour l'imprimeur ; peut-être pourra-t-il en acquérir pour le blanc de vente.

Les essais de blanchiment du coton à l'eau oxygénée n'ont aucun intérêt pratique, et ont déjà été publiés tant de fois que nous croyons inutile de revenir sur cette question (6).

Mentionnons seulement qu'au cours d'une étude à ce sujet, M. Prudhomme a isolé par l'action de la magnésie sur l'eau oxygénée un peroxyde de magnésium.

C'est ce même produit que nous retrouverons plus loin lors du nouveau procédé de blanchiment au peroxyde de sodium. Le peroxyde de magnésium, tout en possédant une certaine alcalinité, n'abandonne son oxygène que lentement et régulièrement, et agit donc d'une façon plus efficace que l'eau oxygénée pure ou additionnée d'un alcali quelconque.

L'idée du Docteur Kassner (7) de remplacer l'action oxydante du chlorure de chaux par celle du ferricyanure de potassium en solution alcaline ne semble pas avoir eu grand succès, parce que le chlorure de chaux est beaucoup meilleur marché que le ferricyanure, et qu'à la dilution à laquelle on l'emploie actuellement l'attaque de la fibre est à peine sensible. (8)

D'après un brevet assez récent de Mahieu et Meier (9), l'addition d'une faible quantité de benzine dans les cuves à blanchiment serait avantageuse en tant qu'elle agirait comme dissolvant des graisses fixées sur la fibre.

D'après *Oesterreich's Wollenu. Leinen Industrie* (10), cette méthode trouverait une certaine application et avec avantage. — Il reste seulement à savoir si la benzine a encore une action bien efficace à l'état de dilution dans lequel elle se trouve.

---

(1) Voir livraison de janvier du *Moniteur* et sur le même sujet : L'article *blanchiment* dans le 2e supplémen du dictionnaire de Wurtz. Sur le blanchiment des tissus de coton par R. Bourcart, *Mon. Scientif.* 1885, p. 7-42. Neuerungen in der Bleicherei und Waescherei von Dr. J. Herzfeld. *Chem. Ztg.*, 1892, p. 1233. De l'emploi des moyens de blanchiment dans l'industrie Stockmeier., *Mon. scientif.*, 1891, p. 162.

(2) *Bull. Soc. Ind. Mulh* : 1892, p. 338.

(3) Blanchiment des tissus de coton. Etude sur la saponification des corps gras en présence sur les tissus. *Bull. Soc Ind. Mulh.*, 1888, p. 3994-87.

(4) *Mon Scientif.*, 1889, p. 257.

(5) Sur la résistance du parement aux opérations du blanchiment, sur le vitriolage final, et sur le système H. Koechlin-Mather-Platt. *Bull. Soc. Ind. Mulh* : 1888, p. 543. — *Mon Scientif.* 1888, p. 1385.

(6) Blanchiment du coton à l'eau oxygénée. H. Koechlin, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, avril 1889. Blanchiment du coton à l'eau oxygénée. Prudhomme, *Bull. Soc. Ind. Mulh.* : 1891 p. 503. — *Mon. Scientif.* 1891, p. 677. Blanchiment du coton avec le peroxyde de baryum. J. Mullerus *Färber Ztg.* II, p. 41.

(7) Romen's Journal. *Mon. Scientif.* 1891, p. 403.

(8) Les phénomènes chimiques lors du blanchiment aux hypochlorites ont été étudiés par C. F. Cross et J. Bevan. *Mon. Scientif.* 1891. p. 156.

(9) *Mon. Scientif.* 1891, p. 1237. — *ibib.* 1892. p. 24.

(10) 1893, p. 5.

Nous n'insisterons pas non plus sur le *blanchiment électrolytique* dont les méthodes sont trop récentes pour en permettre une juste appréciation. Il semble cependant que jusqu'ici, elles présentent plutôt de l'intérêt pour la pâte à papier que pour les fibres textiles.

A côté du procédé Hermite (1) nous avons celui de Kellner (2) qui, en principe, revient à la même chose, mais qui en diffère par les moyens mécaniques. Dans ce procédé, le tissu imprégné de la solution du sel qui doit être électrolysé passe entre deux rouleaux qui forment les deux pôles d'une source d'électricité quelconque et qui en même temps le font avancer.

Pour le coton, le blanchiment actuel bien établi et conditionné marche si régulièrement qu'il n'est pas à supposer que les fabriques seront disposées à se défaire de leur matériel pour employer la nouvelle méthode encore à l'essai.

Elle a peut-être plus d'avenir pour des fibres qui, comme le lin, présentent encore bien des difficultés lors du blanchiment, demandent encore des expositions sur prés et un temps relativement long pour le résultat à atteindre.

Les accidents de fabrication présentent toujours un grand intérêt. Il n'est pas toujours très facile d'en trouver la cause, et par suite d'y remédier.

Souvent il faut de nombreuses recherches patientes, un peu de chance aussi, pour trouver le siège du mal.

Un accident de fabrication dû au chlorure d'aluminium est relaté par M. Albert Scheurer, (3) et montre suffisamment quels désordres peut occasionner une petite défectuosité dans l'installation, et ce qu'il faut de sagacité et de travail pour porter remède au mal.

B. — *Laine.*

Depuis le grand essor qu'a pris l'article mousseline laine, le blanchiment de la laine est devenu dans la plupart des fabriques une opération importante.

Le blanchiment se fait toujours à l'acide sulfureux, mais avant d'être blanchie, la laine a besoin d'être dégraissée. Cette opération peut être faite, soit au savon, soit à l'eau oxygénée.

La mousseline laine (4) passe d'abord dans une machine à laver dans de l'eau (5) de 55 à 60° C. pour la débarrasser du parement et la mouiller, puis elle est savonnée à 40-45° C. dans un deuxième clapot à trois compartiments, dans le premier à raison de 4 grammes de savon par litre et addition d'un peu de carbonate de potasse, dans les deux autres à raison de 2 grammes de savon par litre.

La laine ainsi dégraissée passe maintenant au blanchiment.

Dans la plupart des fabriques, le dégraissage se pratique plutôt à l'eau oxygénée.

Voici comment on procède (6) :

La mousseline passée en eau chaude pour la débarrasser du parement, est foulardée dans le bain suivant :

1 l. eau oxygénée à 10 volumes.
7 l. eau.
$\frac{1}{4}$ silicate de soude 20°.

La quantité d'eau doit être diminuée (à 5 ou 3 litres p. c.) lorsqu'on a des tissus plus épais que la mousseline laine, ou que l'eau oxygénée titre moins de 10 volumes.

Les tissus sont enroulés et abandonnés 24 heures, puis on lave.

Le blanchiment peut être effectué, soit à l'acide sulfureux gazeux dans des chambres appropriées, soit, ce qui se pratique beaucoup, au bisulfite de soude ou à l'acide sulfureux en solution aqueuse.

Après passage dans le bain blanchisseur bisulfite de soude à 6° Bé, par exemple, on empile les pièces 24 heures pour permettre à l'acide sulfureux d'agir, puis on les lave fortement.

Les pièces sont maintenant blanchies et subissent les différentes opérations nécessaires avant l'impression, dont la plus importante est le chlorage, opération sur laquelle nous aurons encore l'occasion de revenir lors de l'impression.

D'après G. Dommergue (7) l'hydrosulfite de soude employé en place d'acide sulfureux

---

(1) Le procédé Hermitte de blanchiment électrolytique par C. F. Cross et J. Bevan (*Journ. of. Soc. Chem. Ind.* 30 4. 1888) *Mon Scientif.* 1888, p. 889.
(2) Brevets allemands 57619-59218.
(3) *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1890, p. 78.
(4) *Oesterr.-Wollen-u. Leinen Ind.* 1891, p. 1152.
(5) Si celle-ci est dure on fait bien de la corriger préalablement.
(6) *Oesterr. Wollen-u. Leinen Ind.* 1892, p. 937. Agenda du chimiste 1890, p. 517.
(7) *Mon. Scientif.* 1890, p. 684.

donnerait d'excellents résultats pour le blanchiment, et s'emploierait en grand depuis quelques années.

Tout dernièrement, un nouveau procédé pour le blanchiment des fibres animales, et par conséquent aussi de la laine, vient d'être lancé dans l'industrie : le blanchiment au *peroxyde de sodium*.

Le *Moniteur Scientifique* (1) a déjà entretenu ses lecteurs de la préparation et de l'emploi de ce produit (2), qui peut être livré à l'industrie à un prix très bas. Par suite de sa préparation, il contient quelquefois un peu de sodium qui déflagre avec une flamme jaune lorsqu'on dissout le produit dans l'eau.

Le peroxyde de sodium ne s'emploie pas tel quel, car, par suite de sa grande alcalinité, il détruirait infailliblement les fibres animales, mais par double décomposition avec du sulfate de magnésium, on forme d'abord du peroxyde de magnésium qui agit comme agent blanchissant, ainsi que l'ont démontré les essais de Prudhomme (3) (Voir plus haut.)

Le procédé indiqué dans la circulaire de Haen de mettre le peroxyde de sodium solide dans la solution de sulfate de magnésium est un peu risqué ; il suffit qu'un morceau échappe à la dissolution et se fixe sur le tissu pour que celui-ci soit troué nettement à l'endroit en question.

Voici comment nous avons procédé lors d'un essai fait sur une plus grande échelle en commun avec M. Ed. Kopp.

Une pièce mousseline laine (6,5 kilogr. environ) passée en eau chaude pour la débarrasser de son parement, fut introduite dans une cuve contenant une dissolution de 2 kilog. de sulfate de magnesium, exempt de chlore, dans 200 litres eau et chauffée à 30° C. La pièce fut manœuvrée dans le bain 5 minutes, puis sortie. On ajouta une solution tamisée de 650 grammes de peroxyde de sodium dans environ 6 litres eau. (Le peroxyde se dissout dans l'eau avec une forte élévation de température ; il y a même dégagement d'oxygène si celle-ci s'élève de trop.)

Il se forme dans le bain un précipité gélatineux blanc de peroxyde de magnésium. Après avoir introduit la pièce à nouveau, on monte en 1/2 h. à 60° C, puis on manœuvre la pièce 1 heure à cette température.

La pièce est maintenant lavée et acidée à raison de 1 gramme d'acide sulfurique à froid pendant vingt minutes, pour enlever la magnésie qui s'est fixée sur la fibre.

Un échantillon séparé de la pièce et manœuvré 1/2 heure plus longtemps dans le bain nous sembla avoir subi un affaiblissement sensible.

Le blanc obtenu est bon, sans être supérieur à celui des méthodes habituelles, mais la laine a acquis par ce blanchiment alcalin un toucher très dur, très défavorable, et après chlorage elle jaunit fortement au vaporisage.

Le procédé de blanchiment au peroxyde de sodium a pour lui la rapidité d'exécution et le bon marché. Il est évidemment impossible de tirer des conclusions d'un seul essai ; il faudra attendre la sanction de la pratique, avant de pouvoir se prononcer sur ce nouveau procédé.

Peut-être le plus fort jaunissage après chlorage pourra-t-il être atténué en chlorant moins fortement que d'habitude, parce que pour ce procédé de blanchiment nous n'employons pas d'acide sulfureux que la laine retient avec tellement d'énergie et que le chlorage enlève en partie ; mais nous blanchissons avec une substance oxydante qui agit donc dans le même sens que le chlorage.

C. — *Soie*.

Le blanchiment au peroxyde de sodium a aussi été proposé pour la soie et pour les tissus mixtes laine et soie. On procède comme pour la laine : par double décomposition entre le sulfate de magnésium et le peroxyde de sodium. On prépare d'abord du peroxyde de magnésium (à côté d'eau oxygénée et de magnésie) qui agit comme agent blanchissant.

C'est spécialement pour le tussah, soie sauvage fortement colorée et d'un blanchiment difficile, que le procédé peut avoir de l'intérêt.

Un décreusage préalable en savon est nécessaire avant de passer au blanchiment proprement dit. Aucune publication n'a encore été faite à ce sujet, et comme pour la laine il faudra attendre la sanction de la pratique, pour savoir si la méthode en question a des avantages quelconques sur celles employées actuellement.

---

(1) Prudhomme, *Mon. Scientif.*, 1892, p. 495-869.
(2) Demande de brevet de Haen, *Mon. Scientif.*, 1892, p. 256. (Refusé.)
(3) A côté de cette réaction, il y a aussi formation d'eau oxygénée et de magnésie, c'est-à-dire que nous nous trouvons en face du procédé de blanchiment proposé par H. Koechlin. Ce sont evidemment ces considérations qui ont provoqué le refus de la demande en brevet de Haen.
Le peroxyde de sodium décomposé par un acide fournit de l'eau oxygénée qui peut servir comme il vient d'être exposé.

L'eau oxygénée s'emploie aussi pour le blanchiment du tussah. E. Cleve (1) blanchit le tussah en passant d'abord en soude, puis savonnant, et finit le blanchiment par un passage en eau oxygénée rendue alcaline avec du silicate.

Un blanchiment moins parfait, mais plus économique et suffisant pour les nuances or, vert, etc., s'effectue, d'après le même auteur, avec le permanganate de potassium et l'acide sulfureux.

La soie en pièces s'imprime aussi depuis quelques années. Les pièces sont savonnées en boyaux ou au large, puis fortement lavées et généralement acidées faiblement avant l'impression.

Le blanchiment des tissus mixtes laine et soie — mousseline de laine ayant une ou plusieurs bandes de soie — s'effectue comme nous l'avons donné en détail sous l'article laine.

D. — *Autres textiles.*

Le blanchiment du *lin* est en partie analogue au blanchiment du coton; cependant l'exposition sur pré est encore presque indispensable pour obtenir de bons blancs.

A. et P. Buisine (2) trouvent que pour le blanchiment sur pré, non-seulement l'oxygène de l'air est nécessaire, mais particulièrement la lumière, le soleil direct, qui seul peut déjà provoquer le blanchiment. Celui-ci est plus lent dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'azote, ce qui prouve que l'oxygène de l'air joue aussi un rôle.

Pour le lin, le chanvre, (3) le jute, etc., le blanchiment électrolytique qui dégage du chlore à l'état naissant pourra acquérir une certaine importance.

W. M. Gardner (4) blanchit le jute en le traitant d'abord par des bains alcalins, puis chlorant.

L'eau oxygénée aussi blanchit bien.

Le jute se comporte, ainsi qu'il est bien connu, comme du coton mordancé en tannin.

D'après un brevet de la Société Delescluse et Cie (5), le blanchiment de ces différentes fibres se ferait par des passages en acides chlorydrique ou sulfureux faibles avant le liquide blanchisseur, en ce cas du chlorure de soude.

La dernière méthode de blanchiment (6) consisterait à imprégner la fibre après cuisson avec des bains alcalins, avec du chlorure de chaux, puis à l'exposer dans des chambres appropriées à l'action de l'ozone artificiel et de la lumière, soit solaire, soit artificielle.

Ces opérations sont à répéter jusqu'à obtention du blanc désiré.

Différentes liqueurs blanchissantes ont été proposées et préparées; ces préparations se ressemblent toutes un peu et ne présentent en général guère d'intérêt; nous n'y insisterons donc pas.

IV. — Impression.

A. — *Coton.*

Machines. — L'impression est une teinture locale. Pour effectuer celle-ci, il ne faut évidemment fixer la couleur suffisamment épaissie qu'aux endroits qui doivent être colorés. Pour les petites largeurs, l'impression se fait à peu près uniquement encore avec la *machine à imprimer*; dès qu'on dépasse 80 centimètres de largeur (7), on est obligé en général d'avoir recours à *l'impression à la main (à la planche)* de même que pour des sujets très compliqués, d'un très grand rapport ou d'une symétrie ne pouvant pas s'exécuter à la machine.

Quoique la machine à imprimer actuelle soit un instrument merveilleux de précision mécanique, elle est encore loin d'être parfaite et présente encore bien des inconvénients. Nous avons principalement, par suite de la forte pression, *l'écrasement des couleurs*, qui se fait spécialement sentir dans les machines à plusieurs couleurs, et qui oblige d'avoir recours à des couleurs beaucoup plus concentrées que celles employées à la planche, tout en obtenant des nuances moins vives qu'avec ce mode opératoire, et on risque toujours de voir certaines nuances salies ou ternies par suite du déchargement inévitable. De plus la racle, qui est d'une grande sensibilité et exige de la part de l'imprimeur un soin tout particulier, est facilement

---

(1) *Farber-Ztg.* 1889-90, p. 389.
(2) *Compt. rend.*, p. 112. 738.
(3) *Oesterr. Wollenu. Leinen Industrie*, 1891, p. 570.
(4) *Farber-Ztg.* II, p. 24.
(5) *Monit. scientif.* 1891, p. 904.
(6) *Oesterr. Wollenu. Leinen Industrie*, 1893, p. 214 (Brevet)
(7) Il existe toutefois dans certaines fabriques peu nombreuses des machines à rouleaux de 140 centimètres de largeur.

attaquée par les couleurs acides ou mal dissoutes, ce qui occasionne les traits de racles, provoque le fardage des pièces et d'autres accidents du même genre.

On a fait bien des essais pour remplacer la racle en acier trempé généralement employée, mais aucun alliage n'a encore réussi à la détrôner.

Tout dernièrement, une racle à base de bronze d'aluminium soumise au Comité de chimie de la Société Industrielle de Mulhouse, s'est trouvée constituer un progrès notable sur les racles en composition.

La racle en *composition* peut s'employer encore pour plaquer ou pour imprimer des couleurs contenant du cuivre sous forme soluble.

Nous n'entrerons pas dans les détails d'une machine à imprimer.

La gravure des rouleaux d'impression a fait le sujet d'une intéressante note de M. Edouard Kopp (1).

En fait de nouveautés pour les machines, nous signalerons la *machine à imprimer à double face*. Ce n'est rien d'autre que deux machines à imprimer ordinaires accouplées, dont une imprime comme d'habitude d'abord l'endroit ; puis le tissu passe dans la seconde machine où s'imprime l'envers.

Les articles faits avec ces machines, et qui devaient servir spécialement comme tentures, etc., ne semblent pas avoir eu grand succès — Les machines en question sont donc relativement rares, sans compter les difficultés de manipulation d'une telle machine, mise au rapport, etc.

La machine à imprimer de la Société Samuel Cousins (2) doit remplacer avantageusement l'impression à la planche pour l'article meubles. Elle se compose en principe d'une grande table horizontale sur laquelle se trouve étendu le tissu à imprimer. Les rouleaux en bois gravés en relief sont portés par un chariot qui peut se mouvoir le long de la table, soit à la main, soit à l'aide d'un petit moteur électrique. Une disposition permet de les presser contre le tissu. La couleur lui est fournie par une toile sans fin qui la puise dans un réservoir approprié. Il faut évidemment autant de rouleaux que de couleurs. Les nuances ont la même vivacité que celles obtenues à la planche, et la main-d'œuvre est moins considérable que pour celle-ci; la consommation de couleur est, par contre, plus grande.

Cette machine non plus ne s'est pas grandement propagée jusqu'ici (3).

Couleurs. — Quoique nous ayions encore à revenir sur les couleurs, quand nous traiterons les différentes fibres, nous croyons cependant devoir donner dès à présent quelques indications sommaires.

Une couleur devant donner de bons résultats, demande à être étudiée à fond et composée rationnellement. Nous avons déjà vu que la racle est un des instruments les plus sensibles ; toute attaque de celle-ci se fait sentir très désagréablement par des traits de racle. Il faut donc qu'avant tout une couleur soit parfaitement dissoute, qu'elle ne contienne aucune partie dure provenant d'un produit imparfaitement dissous ou s'étant formé par double décomposition au sein de la couleur.

Si le colorant est insoluble, il doit être transformé en précipité excessivement finement divisé; dans ce cas se trouve par exemple l'alizarine ainsi qu'un grand nombre de colorants que l'on fixe au chrome sur coton.

Ce n'est pas seulement la racle qui en souffre, lorsque les colorants ne sont pas suffisamment dissous ou divisés, mais les fonds n'unissent pas bien et présentent des picots d'autant plus visibles que les fonds sont plus clairs.

Les fabriques de matières colorantes ne tiennent pas toujours suffisamment compte de ces exigences, et offrent souvent aux imprimeurs des produits trop imparfaitement solubles qui peuvent avoir de l'intérêt pour la teinture, mais qui sont à peu près inemployables pour l'impression.

Dans ces cas, il faut avoir recours à des agents solubilisants. Ils sont actuellement encore peu nombreux : *l'acétine*, *l'alcool*, *l'acide acétique* et *l'acide éthyltartrique* ; ce dernier encore a l'inconvénient d'affaiblir les tissus de coton sur lesquels il est employé.

L'action de ces agents est incontestable ; non seulement, on obtient pour des colorants peu solubles de meilleurs unis, mais aussi un bien meilleur rendement.

Le bisulfite de soude aussi est un solubilisant par excellence ; il est employé pour beaucoup de couleurs : l'alizarine bleue, la céruléine, la gallocyanine et bien d'autres; cependant il a différents inconvénients; beaucoup de couleurs au bisulfite se conservent beaucoup trop peu pour les exigences du service, et puis elles attaquent toujours la racle en acier.

Les doubles décompositions au sein d'une couleur ne sont pas très rares ; elles peuvent

---

(1) *Mon. scientif.* 1891, p. 1034.
(2) Brevet allemand, 53020.
(3) Comme intérêt plutôt historique, nous signalerons l'article de M. A. Rosenstiehl : Impression sur étoffes au moyen de rouleaux gravés en relief. (*Bull. Soc. Ind.*, *Mulh.*, 1892, p. 293.)

avoir lieu si les colorants sont mal choisis. En règle générale, on fera bien de ne fixer ensemble que des colorants de même nature : colorants acides d'une part ; colorants basiques de l'autre ; un mélange des deux provoquera presque à coup sûr une précipitation et tous les inconvénients mentionnés plus haut.

Vaporisage. — Le développement des couleurs, à part certains articles spéciaux : noir d'aniline, enlevages sur bleu cuvé, sur rouge turc, etc., s'effectue à peu près uniquement par la vapeur. Nous sommes dans la période des *couleurs-vapeur*. La vapeur agit non seulement par suite de sa température élevée, mais aussi évidemment comme l'eau dans le bain de teinture ; elle solubilise le colorant aux endroits imprimés, et une teinture locale a lieu, unissant le colorant à la fibre et le rendant par là insoluble, ou, dans le cas des couleurs fixées sur mordants de chrome, par exemple, en formant la laque insoluble qui se fixe sur la toile.

Une étude du vaporisage a été faite par M. Rosenstiehl (1). Les résultats de l'auteur qui, au moment des essais (1874-1876) avaient une grande importance, n'ont maintenant plus le même intérêt depuis qu'on a les nouveaux appareils à vaporiser : grand appareil à vaporiser continu, petit appareil Mather et Platt, etc., — suffisamment connus pour que nous puissions nous dispenser de les décrire.

Nous avons à signaler comme perfectionnement dans le vaporisage continu de Mather et Platt la nouvelle modification des tubes restant dans l'appareil, ce qui est un grand avantage, les tubes restant toujours à la même température.

L'appareil à vaporiser continu de Remy (brevet allemand N° 53944) possède un arrangement spécial de la chaîne continue portant les tubes ; ceux-ci restent aussi dans l'appareil.

Epaississants. — Peu de chose à signaler au sujet de ceux-ci.

La *gomme Labiche* (gomme des Indes rendue soluble par un procédé ~~spécial~~) tant dissoute que solide, et sous cette forme parfaitement soluble dans l'eau, est un excellent épaississant d'un bon liant et trouve un assez grand emploi tant pour l'impression du coton que pour celle de la laine, quoique, pour cette dernière, elle ait encore le désavantage de jaunir assez fortement au vaporisage et de ne donc pas pouvoir remplacer toujours la gomme du Sénégal qui ne montre pas cet inconvénient, spécialement sensible pour les nuances très claires.

La gomme Labiche n'en est pas moins un produit d'une grande valeur industrielle qui a trouvé et qui trouve encore un grand emploi. (2).

Mordants.— Les colorants acides ont besoin d'être fixés par l'intermédiaire d'un oxyde métallique ; quant aux colorants basiques, leur fixation se fait encore à peu près uniquement par le *tannin*. Des couleurs se fixant sans mordants sont, à moins d'articles spéciaux, (qui ne sont pas lavés après vaporisage, par exemple), relativement rares et d'un rendement pas toujours certain. La grande pléiade des colorants directs : congo, chrysamine, etc., etc. se trouvent dans ce cas ; pour l'impression proprement dite ils n'ont donc qu'un intérêt restreint ; par contre, ils sont tout indiqués pour les plaquages et spécialement pour la teinture.

Mordants métalliques.— Guère de nouveaux mordants. Ce sont encore les *acétates* qui servent pour les couleurs-vapeur. On est beaucoup revenu de l'emploi des sulfocyanures qui étaient en vogue un certain temps. S'il y a lieu, l'addition de sulfocyanure de potassium à la couleur fait le même effet que l'emploi du sulfocyanure métallique.

Une étude comparative du *fluorure de chrome* ($Cr^2 Fl^6 + 8H^2O$) de R. Koepp et C^{ie}, et de l'acétate de chrome, a été faite par M. Th. Stricker (3) et ainsi qu'il ressort de ses recherches, l'acétate est, en général, préférable au fluorure. Ce dernier trouve son emploi spécialement dans la teinture de la laine, ainsi que nous le verrons par la suite.

L'*acétate de nickel* préparé par double décomposition entre le sulfate de nickel et l'acétate de plomb, trouve un certain emploi.

Les *bisulfites* ont aussi été proposés comme mordants pour les couleurs-vapeur, principalement pour les colorants que l'on emploie avec du bisulfite (vert d'alizarine de Hœchst, par exemple.) Seulement, ils ont l'inconvénient d'attaquer la racle sans donner en général de bien meilleurs résultats que les acétates, ce qui fait qu'en impression ils n'ont trouvé qu'un emploi modéré, tandis que, pour la teinture, ils sont d'un usage courant. (4)

Mordants pour couleurs basiques. — C'est uniquement le tannin qui sert à cet usage, soit sous forme solide, soit aussi comme *tannin liquide* qui, dans certaines conditions, est plus économique que le solide. Il faut environ le double de tannin liquide pour remplacer le tannin en

---

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulh* 1890, p. 401, 403.

(2) Voir à ce sujet : Rapport de M. Frey : *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1891, p. 498. Pour les épaississants, on pourra aussi consulter : Note sur l'amidon et ses dérivés, de la fabrique A. Schumann à Duttlenheim et Duppigheim en Alsace par M. Ch. Kopp. (*Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1889, p. 170).

(3) *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1890, p. 420.

(4) A consulter aussi : Oxydes et sels de chrome. Prudhomme. *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1889, p. 599. Mordants composés Prudhomme, *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1891. p. 39-217. — *Mon. Scientif.* 1891, p. 257.

poudre. La maison J. R. Geigy et Cie est la première qui ait introduit dans le commerce le tannin liquide.

Un *glycéril-tannin* a été breveté par les Farbwerke Bayer (1).

Après vaporisage, les couleurs sont fixées dans un bain d'émétique ou d'un des sels proposés pour remplacer celui-ci : par exemple $Sb Fl^3 + 1. 2. 3.$ molécules de K., Na, ou $AzH^4 Fl$, etc., de R. Koepp et Cie (2) ou du sel d'antimoine $Sb Fl^3 + (AzH^4)_2 SO_4$ de Haen.

Les avis sont partagés sur la valeur de ces produits.

D'après Ed. Kopp et S. Bruère (3) ces sels ne peuvent remplacer l'émétique dans le cas des couleurs-vapeur, mais sont pour la teinture d'un grand intérêt, car là il s'agit surtout de fixer sur la fibre le tannin comme mordant.

D'autre part, Paterson (4) recommande le $Sb Fl^3 + (AzH^4)^2 SO^4$ de même que A. Frey (5) qui neutralise son acidité par addition d'un peu de carbonate de soude.

Mordants gras. — Comme l'impression du calicot se fait généralement sur tissu huilé, nous croyons devoir dire ici quelques mots sur les mordants gras et leur emploi.

C'est évidemment l'emploi de l'huile pour le rouge turc qui a donné l'idée de l'employer aussi pour l'impression. Seulement, la forme primitive : l'émulsion des huiles tournantes avec du carbonate de soude, n'était guère appropriée. Est-ce l'idée de la solubilisation des colorants par la sulfuration qui a conduit au traitement des huiles par l'acide sulfurique, et qui a permis de les obtenir ainsi sous forme soluble, beaucoup plus active que l'émulsion ? Nous ne saurions le dire. Toutefois cette opération a été des plus fructueuses.

L'oléine et *l'huile de coco* fournissent par traitement à l'acide sulfurique comme l'huile de ricin des produits solubles dans l'ammoniaque et qui servent à l'huilage des tissus avant l'impression.

Les produits formés n'ont, nous semble-t-il, encore été l'objet d'aucune étude approfondie, tandis que les produits d'action de l'acide sulfurique sur l'huile de ricin ont été de tout temps l'objet d'études ; mais il était réservé à ces dernières années de trouver enfin la solution définitive de la question et de caractériser les différents composés formés.

Quoique *l'huile pour rouge turc* intéresse plutôt la teinture, nous croyons cependant assez logique de la mentionner dès maintenant en même temps que les produits similaires.

Nous serons court, du reste, le *Moniteur* ayant toujours résumé en détail les études faites à ce sujet, spécialement les travaux de Juillard et Scheurer-Kestner. Nous y renverrons donc nos lecteurs (6).

En fait de nouveaux mordants gras, nous signalerons les *acides oxyoleïques* de Schmitz et Tœnges qui se préparent par sulfuration de l'oléine ou de l'acide oléique; puis on chauffe le produit obtenu de 105°-120° C, ce qui en élimine le soufre comme acides sulfurique et sulfureux. Les produits obtenus remplaceraient, paraît-il, avantageusement les huiles pour rouge généralement employées, tant au point de vue du prix que du rendement. (7)

Couleurs minérales. — Leur importance diminue de jour en jour.

La préparation d'un bistre facile à ronger est décrite par J. Dépierre. (8)

Signalons aussi par curiosité les essais Odernheimer (9) pour l'impression et la teinture au moyen de sels d'or, essais qui jusqu'ici n'ont qu'un intérêt théorique.

Couleurs-vapeur. — On peut presque les mettre en opposition avec les couleurs minérales dont bien peu sont encore fixées comme couleurs-vapeur (le jaune au sulfure de cadmium encore, par exemple.)

Le mode d'application des colorants est connu. Les colorants acides sont fixés à l'aide de mordants métalliques, les couleurs basiques par le tannin avec passage ultérieur en émétique. Les colorants directs qui, pour la teinture, les plaqués, etc., trouvent un si grand emploi, sont à peine employés comme couleurs-vapeur ; ils servent de temps en temps pour nuancer d'autres

---

(1) Brevet allemand N° 51122.
(2) Brevet allemand N° 41829.
(3) *Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1888, p. 69.
(4) *Journ. of. Soc. Dyers*, 1889, p. 78.
(5) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1888, p. 301.
(6) *Littérature* : Les travaux déjà plus anciens de MM. Benedikt et Ulzer ont été résumés par M. Binder. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1888. p. 257-551.

Recherches sur l'huile pour rouge turc. Scheurer-Kestner *Bull. Soc. Ind.. Mulh.*, 1891 p. 53. Compt. rend. 112 p. 158. Sur un procédé spécial de préparation du composé appelé sulforicinate. Scheurer-Kestner. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1891, p. 499 et 500.

Recherches sur les huiles pour rouge. P. Juillard. *Arch. sciences. phys.*, 24 p. 134. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 415.

Les huiles p. rouge d'après Juillard, Scheurer-Kestner, et Wilson. *Mon. scientif.* 1892, p. 98.

(7) P. Werner. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 291.
(8) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1891, p. 36.
(9) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 528-532-533-592. *Mon. scientif.* 1892, p. 739. *Brevets* p. 120.

couleurs. Employés seuls, on fait bien d'en faciliter la fixation par addition d'un mordant, acétate de chrome ou d'aluminium, par exemple.

Peu de nouveau à signaler pour les couleurs-vapeur. Les fonds noirs se font avec le *noir réduit* (1) (campêche oxydé additionné de bisulfite, un *noir d'aniline-vapeur* n'attaquant point la fibre n'étant pas connu, les rouges et roses, puces, violets, etc., etc., avec les différentes marques d'alizarine. Le rappliquage assez fréquent de ces couleurs peut être évité par addition d'un peu d'acide citrique dans le bain de sulfoléate lors de la préparation du tissu. (2)

Les fonds bleus foncés se font à l'alizarine bleue et campêche, au *bleu madras*, (3) qui est une préparation à base de campêche ; ou aux bleus d'indulines (Bleu G BB de Geigy, Bleu Acétine R de la B. A. et S.F.)

L'alizarine jaune de Nietzki commence à acquérir une certaine importance en impression et à remplacer dans certains cas les extraits de gaude et de graines de Perse (4), dont le dernier, spécialement, trouve encore un grand emploi ; néanmoins ces derniers produits donnent des jaunes beaucoup plus vifs que le jaune alizarine.

La *thio-flavine* (5), la *nigrosine* (6), et bien d'autres (7) colorants encore, ont trouvé emploi dans l'impression; mais il est difficile de les indiquer tous, et avec certitude.

Lors du savonnage des colorants basiques fixés au tannin émétique une partie du colorant non fixé souille le bain de savon, et ternit les autres nuances (le rouge à l'alizarine par exemple.) qui sont savonnés en même temps. Pour obvier à cet inconvénient, E. Jacquet additionne au bain de savon du *tannate d'antimoine* (8) qui insolubilise le colorant séparé et par là le rend inerte. C'est le même produit que Favre et Braun ont breveté sous le nom de *savonine* (9).

Noir d'aniline — La publication de l'excellent traité sur le noir d'aniline par MM. Nœlting et Lehne nous dispense d'entrer avec plus en détail sur ce chapitre (10).

Nous résumerons les quelques travaux qui ont paru depuis sous le chapitre teinture.

Azoïques directs. — C'est une opération se faisant maintenant couramment et ayant acquis pour bien des fabriques une grande importance. La préparation des diazoïques a été décrite tant de fois que nous croyons inutile d'y revenir. Le point important est de neutraliser le diazo employé par addition d'acétate de soude (11).

On réalise de bien nombreuses combinaisons. Depuis quelque temps le rouge paranitraniline-β naphtol, qui est une des nuances les plus solides à réaliser de cette manière, commence à remplacer le rouge turc pour certains articles.

Quant au combat mémorable au sujet de la priorité de la production des azoïques sur fibre (12), il ne nous appartient pas ici d'y prendre parti (13).

Divers. — La production du bleu indigo à l'aide du *sel d'indigo* (14) de Kalle et Cᵉ, (Biebrich a/Rh) pourra acquérir par la suite un certain intérêt. Elle rappelle un peu l'article indigo à l'acide propiolique que l'on faisait autrefois.

Ce *sel d'indigo* n'est autre chose que la *cétone de l'acide orthonitrophényl lactique* : (décrite par A. Bayer et K. Drewsen, *Ber. XV* 2856) solubilisée par le bisulfite de soude. Il suffit d'imprimer une dissolution épaissie du sel (facilement soluble dans l'eau froide ou tiède) et de passer le tissu ainsi imprimé en soude caustique à 23° Bé pour voir se développer du bleu indigo. — On peut aussi préparer le tissu en solution du sel d'indigo puis imprimer de la soude à 23° Bé. Cet article bleu indigo pourra acquérir par la suite une certaine importance. Pour l'article chemise, par exemple, on pourra l'associer au noir d'aniline entre autres; par contre les rouges à l'alizarine auront bien de la peine pour supporter de la soude à 23° Bé.

C_6H_4 (hexagone) — AzO^2
|
CHOH
|
CH^2
|
CO
\
CH^3

L'avenir nous édifiera encore sur la valeur de ce produit.

---

(1) Voir une formule publiée pour la préparation de ce produit par Dʳ H. Gutknecht. *Chem. Ztg.* 1891.
(2) Etude sur le vaporisage des tissus imprimés par M E. Jacquet, *Bull. Soc. Ind. Mulh*, 1892, p. 288.
D'après une communication due à M. Ed. Kopp, une addition d'oxalate d'ammoniaque fait le même effet que l'acide citrique.
Pour le *rouge turc en impression* voir aussi l'article de E. Lauber, *Färber-Ztg*, 1892, p. 137. 167. 185. 213.
(3) Fabrique de produits chimiques Thann et Mulhouse. Voir à ce sujet *Oest. Wollenu. Leinen Ind.* 1892.
(4) P. Werner. Note sur les jaunes d'alizarine, *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 198.
(5) Alb. Scheurer, *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1889, p. 563.
(6) Th. Baumann. *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1890, p. 65.
(7) G. Stein, Alizarinbordeaux, *Oester. Wollenu. Leinen Ind.* 1892, p. 782.
(8) Régénération des bains de savon. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1890, p. 551.
(9) *Brevet, Mon. scientif.*, 1891, p. 342-654.
(10) Anilinschwarz und seine Anwendung in Farberei und Zeugdruck von Dʳ E. Noelting und Dʳ A. Lehne. *Mon scientif.* 1892, p. 238.
(11) A. Feer : Pli cacheté : la formation des colorants azoïques en impression sur les différentes fibres. *Bull. Soc. Ind., Mulh*, 1891, p. 220-222.
(12) Henri Schmid et A. Feer *Farber-Ztg*, 1892.
(13) A. Feer *Färber-Ztg*, 1890-91, p. 348. H. Schmid, *Farber-Ztg*, 1890-91, p. 415. — 1891-92. p. 19. A Kertesz *Chem. Ztg.*, 1891, p. 701.
Lauber *Zeitschrift fur angew-Chemie* 1891, p. 552.
(14) Dʳ E Fischer : *Chem-Ztg*, 1893, p. 1069.

Réserves et enlevages. — M. M. Prudhomme a publié dernièrement sur ce même chapitre un article intéressant et très détaillé ici-même (1). Nous n'aurons donc qu'à nous occuper spécialement des publications faites dans ces dernières années.

Indigo. — Le rongeage des bleus cuvés d'après l'élégant procédé C. Koechlin provoque toujours par suite de la formation d'oxycellulose un affaiblissement du tissu aux endroits rongés en blanc.

Diverses substances ont été proposées comme addition au bain d'acides sulfurique-oxalique (2), pour obvier à cet inconvénient. Les substances en question doivent être moins facilement oxydables que l'indigo, mais plus facilement que la fibre.

C'est ainsi que M. Brandt (3) emploie *l'alcool* (dénaturé) à raison de 10 °/₀, M. H. Koechlin et d'autres la glycérine. Ce sont les deux agents généralement employés. Encore la glycérine n'agit-elle, ainsi qu'il ressort d'essais faits par M. de Niederhausern (4), que lorsque la couleur d'enlevage a été prise trop forte, ce qui arrive généralement — fait primitivement contesté par M. Alb. Scheurer (5), puis ensuite confirmé par lui par suite de nouvelles recherches (6).

Cette question du rongeage de l'indigo et des substances pouvant empêcher l'attaque du tissu a fait l'objet d'une série de notes très intéressantes de la part de M. Alb. Scheurer, qui a étudié à fond et d'une façon rationnelle et exacte avec mesures dynamométriques à l'appui cette question actuelle (7).

Il a ensuite montré que la préparation préalable du tissu en silicate de soude de 2-4° Bé (8) ou le moyen proposé par M. Piecquet, l'addition d'une certaine quantité d'amidon cru dans la couleur d'enlevage au chromate n'ont guère d'effet (9).

Comme suite naturelle du rongeage de l'indigo, on a les enlevages colorés dont un des plus intéressants est le *rouge sur bleu.*

Nous n'énumérerons pas les différents procédés d'après lesquels on peut produire plus ou moins bien du rouge sur bleu ; ceux que la question intéresse trouveront les différents procédés énumérés par Lurbold (10) ; nous n'insisterons que sur ceux qui ont eu ou ont encore une certaine application pratique.

M. Ch. Brandt (11) effectue l'enlevage sur bleu cuvé, au chlorate d'alumine et bromure de sodium — l'alumine fixée est ensuite teintée en alizarine. — D'après l'auteur, ce procédé respecte absolument la fibre. Pour produire blanc sur bleu en même temps que rouge, on additionne la couleur d'enlevage pour blanc d'une certaine quantité d'acide citrique qui empêche la fixation de l'alumine aux endroits rongés.

M. Binder (12) produit l'enlevage au bromure-bromate de sodium qui, additionné d'un sel d'alumine partiellement neutralisé (le sulfate par exemple), dégage du brome au vaporisage, ce qui ronge l'indigo aux endroits imprimés en même temps qu'il y a fixation d'alumine.

On passe ensuite à la teinture.

MM. Storck et Pfeiffer (13) se servent du bromate d'alumine (obtenu par double décomposition du sulfate d'alumine avec du bromate de baryte qui lui-même a été obtenu à l'aide du sel calcaire correspondant) additionné de chlorures alcalins ou terreux et avec un succès tout à fait satisfaisant.

Le rouge azoïque a suscité l'idée de faire l'article rouge azoïque sur bleu cuvé (14). En principe, on imprime sur le bleu cuvé préparé en β naphtol le diazo de la paranitraniline par exemple, épaissi et additionné de ferrocyanure, puis on passe en alcali ; l'indigo est détruit et l'union du diazo au phénol provoque la formation du colorant rouge.

Le procédé ne réussit bien que pour des bleus clairs et moyens.

Tout dernièrement, les Farbwerke Höchst viennent de breveter ces laques diazoïques : p.

---

(1) *Mon. scientif.*, 1893, p. 558.
(2) Voir un travail de J. Mullerus et Dr J. Margulies sur la théorie de l'action de ce bain *Färber-Ztg.* 1892-93, p. 284.
(3) *Bull. Soc. Ind., Mulh*, 1891, p. 496.
(4) *Färber-Ztg*, 1891-92, p. 106. — 1892-93, p. 289.
(5) *Bull. Soc. Ind.*, 1892, p. 281.
(6) *Bull. Soc. Ind.*, 1892, p. 540.
(7) Etude de l'affaiblissement du tissu dans la fabrication blanc enlevage sur bleu indigo cuvé. *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1891, p. 487.
(8) Mullerus *Färber-Ztg*, 1891-92, p. 127. — 291.
(9) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1891, p. 484.
Bull. Soc. Ind., Muth, 1892, p. 278.
(10) *Leipziger Monatsschrift f. Textil-Ind.*, 1889, p. 323.
(11) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 201.
(12) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1392, p. 207.
(13) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1892, p. 387.
(14) M. Elbers : Brevet. *Mon. scientif.*, 1892, p. 652.
Farbwerke Höchst (v. Gallois). Brevets *Mon. scientif.*, 1892, p. 49.

nitraniline-β naphtol, orthonitro-paraphénétidine-β-naphtol, etc., comme enlevage sur bleu cuvé pour remplacer le vermillon et ses substituts; on les imprime suivant le procédé classique avec du chromate de potasse, et on les passe en acides oxalique-sulfurique où a lieu la fixation.

Rouge turc. — Le procédé Schlieper et Baum de *bleu sur rouge* cause, malgré les nombreux essais auxquels il a donné lieu, encore bien des déboires aux chimistes indienneurs. C'est l'incertitude du procédé, le rendement inégal sous des conditions apparemment identiques, qui ont forcé les chimistes à chercher autre chose.

E. A. Fourneaux (1) a étudié un autre bleu que l'indigo pour pouvoir être fixé lors de l'enlevage à la soude; il a de même étudié divers enlevages colorés à la soude qui, jusque là, se faisaient et se font encore en majeure partie à la *cuve décolorante.*

Pour le *bleu sur rouge*, on imprime aussi sur rouge turc du bleu au prussiate ou du bleu méthylène.

En faux teint d'article rouge bleu se fait avec du bleu au prussiate sur rouge Congo.

Couleurs d'aniline.— *La réserve à l'émétique* sous couleurs d'aniline imaginée par M. r. M. Prudhomme a été beaucoup perfectionnée par suite de l'observation de M. Juste Koechlin de la solubilité de l'émétique dans les chlorures alcalins; ce qui permet d'en faire une solution assez concentrée. Elle repose (2) sur la formation d'un sel double.

On peut aussi procéder par *enlevage* (M. F. Binder) en rongeant le tissu mordancé en tannin-émétique, puis teignant en colorants basiques.

M. Ed. Kopp a bien voulu nous donner les détails de ce procédé.

On imprime sur tissu préparé en tannin émétique de la soude épaissie :

10 litres soude caustique 38° Bé.
5 kgs amidon grillé foncé.

couleur mère que l'on coupe avec de l'épaississant à l'amidon grillé foncé selon la quantité de tannin à ronger; puis on vaporise 1 1/2 minutes, au petit Mather et Platt, acidifie en acide sulfurique à 1 1/2. Bé une minute, puis lave fortement.

La teinture en bleu méthylène, par exemple, s'effectue au jigger comme suit :

Pour 6 pièces on monte le bain à raison de :

150 litres eau.
2 litres acide acétique à 7°.

On passe les pièces à blanc et on ajoute à nouveau :

150 litres eau.
2 litres acide acétique.
12 litres de dissolution de bleu méthylène.
(20 grammes par litre).
$\frac{1}{4}$ litre essence

puis on donne 3 tours à froid, monte un 1/4 d'heure au bouillon et y reste 1/4 d'heure, lave et savonne. On obtient ainsi de très beaux bleus clairs, très vifs comme nuance.

On procède de même pour le bleu Nil, les bleus Crésyls (RS — 2BS — BB — RR, etc.) de Leonhardt et les autres colorants basiques.

Pour les nuances claires et moyennes, le blanc est bon; mais dans les foncé, sil est défectueux; lors de la teinture en colorants basiques, ceux-ci se fixent sur les blancs, et un savonnage et chlorage énergiques n'arrivent pas à les enlever complètement.

Les bleus crésyls donnent en général un meilleur blanc que le bleu méthylène, tout en étant aussi bon teint.

L'article a du reste perdu en partie de son actualité.

Couleurs fixées sur mordants.— Un procédé d'enlevage a été proposé par Henri Schmid (3), et consiste à imprimer sur la couleur au chrome finie mais non développée par vaporisage, une couleur à base de ferricyanure qui, par vaporisage, produit l'enlevage en même temps que celui-ci développe les couleurs au chrome. On peut produire des enlevages colorés par emploi de couleurs plastiques à l'albumine (4).

Noir d'aniline. — Le procédé Prudhomme, réserve sous noir d'aniline, trouve toujours des applications. On produit d'une façon analogue des réserves colorées sous noir d'aniline.

Le même procédé vient d'être breveté dernièrement pour le noir d'aniline sur laine (5).

(*A suivre*).

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulh*, 1888, p. 342.
(2) Prudhomme : Emétique et chlorure de sodium. *Bull. Mulh.* 1890, p. 549.
(3) *Chem. Ztg.* 1890 p. 1440. — *Bull. Mulh*, 1890, p. 549.
(4) Voir aussi l'article : Mordant de chrome rongé et couleurs-vapeur au chrome en impression dans *Oest. Woll. Industrie* 1892, p. 342, 782, 1212.
(5) Brevets Oehler. — *Mon. scientif.* 1892, p. 264-325.

TANNINS. — EXTRAITS TANNIQUES

Dosage du Tannin et de l'Acide gallique

Par **M. W. P. Dreaper**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Année 1893)

Le dosage de l'acide tannique est un problème que les chimistes n'ont pu résoudre jusqu'ici d'une manière satisfaisante, et cela pour différentes raisons. Le nombre des acides tanniques est considérable, et ce nombre augmente chaque jour, bien que, à vrai dire, aucun d'eux n'ait encore été préparé à l'état de pureté. Le doute le plus absolu règne donc aussi bien sur leur constitution chimique que sur leur action vis-à-vis des réactifs. De plus, il n'existe pas de méthode connue pour séparer ces acides entre eux, de sorte qu'on ne sait jamais à quel acide ou à quels acides on a affaire.

Plusieurs méthodes d'analyse ont été proposées à différentes époques ; mais, sauf une ou deux exceptions, elles ont toutes été abandonnées comme dépourvues de caractère pratique.

Ces méthodes se divisent en deux classes :

1° Méthodes fondées sur la précipitation de l'acide tannique à l'état de combinaison insoluble ;

2° Méthodes fondées sur l'oxydation de l'acide tannique.

Parmi les premières, nous citerons le fameux procédé dit « au cuir » et parmi les secondes la méthode au permanganate ou méthode de Löwenthal modifiée par Procter et autres. Ces deux procédés sont à peu près les seuls qui soient actuellement en usage.

Nous devons cependant mentionner ici la méthode de Darton dont l'originalité consiste à précipiter l'acide tannique au moyen d'une dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal. Cette précipitation est précédée d'un traitement à l'acide sulfurique pour éliminer l'acide ellagique, puis d'un traitement à l'ammoniaque, chacun de ces traitements étant suivi d'une filtration. Procter a montré que ce traitement préliminaire est inutile dans le cas de certains extraits ; pour ma part, je n'ai jamais observé de précipitation dans le cas de l'acide tannique dit « pur ». La solution primitive et la liqueur de filtration sont titrées séparément au permanganate, comme dans la méthode de Löwenthal. La différence des deux titrages représente l'acide tannique.

Le tannate de cuivre peut être séché à 110°C. et pesé, ou bien encore calciné et pesé à l'état d'oxyde de cuivre. D'après Fleck, le poids d'oxyde de cuivre multiplié par le facteur 1,034 donne l'acide tannique.

Les expériences que j'ai entreprises avaient pour but de rechercher une méthode d'analyse qui fût plus simple comme manipulation que la méthode « au cuir » et celle au permanganate et qui fût en même temps aussi exacte que celles-ci, de façon à pouvoir conduire les analyses beaucoup plus rapidement. Enfin, j'ai cherché en même temps à doser l'acide gallique : ce point présente quelque intérêt pour les teinturiers ; il permet en effet d'indiquer dans certaines limites l'origine du tannin et l'âge d'un extrait de teinture, puisque l'exposition prolongée à l'air transforme l'acide tannique en acide gallique par simple oxydation.

J'ai pu constater l'embarras qu'éprouvent les industriels, lorsqu'ils n'ont pas à leur disposition une méthode rapide pour déterminer la force de leurs extraits et de leurs liqueurs ; c'est là un fait d'autant plus regrettable que la nature et la composition de ces produits sont toujours les mêmes ; leur concentration seule varie. La méthode ordinaire qui consiste à prendre le poids spécifique de l'extrait, donne bien la densité totale de la liqueur, mais n'indique rien sur les proportions respectives d'acide tannique et d'acide gallique qu'elle contient. C'est cette lacune que j'ai essayé de combler par la méthode que je présente aujourd'hui ; le titrage complet n'exige que cinq minutes.

Lorsqu'on emploie le procédé Löwenthal, il est d'usage d'exprimer les résultats obtenus *en acide oxalique*. C'est là un terme impropre puisque, dans l'analyse, l'acide oxalique ne sert qu'à titrer le permanganate ; pour ma part, je préfère exprimer les résultats par des chiffres qui représenteront plus directement les quantités d'acides tannique et gallique déterminées. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est du reste impossible d'employer des facteurs qui donneraient les résultats en acides gallo-tannique, querci-tannique, etc.

Le procédé suivant repose sur la précipitation directe de l'acide tannique et de l'acide gallique par un sel de cuivre, en employant comme indicateur le ferrocyanure de potassium. Si l'on fait couler une solution titrée de sulfate de cuivre dans un mélange des deux acides en question, il se précipite une certaine quantité de tannate et de gallate de cuivre ; cette quantité

dépend de la dilution du liquide et de la proportion d'acide sulfurique que le sulfate de cuivre abandonne en se décomposant. Dans ces conditions, le précipité que l'on obtient est volumineux et se prête mal à une filtration rapide. J'ai remarqué que, lorsque une solution de sulfate de cuivre est ajoutée au mélange des deux acides dissous, en présence d'un carbonate insoluble qui donne également un sulfate insoluble, la précipitation s'opère avec la plus grande régularité. Le carbonate absorbe immédiatement l'acide sulfurique libre pour donner un sulfate insoluble qui contribue à agglomérer le précipité cuivrique. Lorsque la précipitation est sur le point d'être complète, toute la masse solide gagne rapidement le fond du verre, laissant ainsi la liqueur surnageante parfaitement limpide. Cette séparation très nette indique que la réaction est presque terminée ; c'est à ce moment qu'on commence à se servir du ferrocyanure. La méthode la plus simple pour essayer la liqueur à ce moment de l'opération, consiste à se servir d'une feuille de papier à filtre pliée en deux. On dépose une goutte de la solution sur l'un des côtés de la feuille double ; le précipité reste adhérent à la surface, tandis que le liquide filtre et vient humecter la seconde moitié de la feuille ; il suffit alors de déposer sur la partie humectée une goutte de ferrocyanure de potassium pour avoir une coloration brune, si la réaction est achevée ; cette coloration est du reste plus aisée à reconnaître par transparence que par réflexion.

Les résultats que j'ai obtenus par des essais faits en double, semblent montrer que les sels de cuivre précipités de cette manière ont une composition constante, et que la méthode présente le même degré d'exactitude que n'importe quelle autre.

Le carbonate insoluble auquel je donne la préférence est le carbonate de baryte. J'ai donc recherché quelle pouvait être l'influence des sels de baryum solubles sur l'exactitude de la méthode. Les acides minéraux autres que l'acide sulfurique décomposent le carbonate de baryte pour donner un sel soluble. Les acides tannique et gallique semblent agir dans le même sens à la température de 50°C environ. Mais les résultats suivants montrent bien que cette réaction n'a aucune influence sur le titrage.

Poids d'acide tannique employé.	Poids de $BaCl^2$ ajouté.	Cent. cub. de solution cuivrique.
0,5 grammes.	0,00 gramme.	25,2
0,5 —	0,25 —	25,3
0,5 —	0,50 —	25,3

La dissolution des acides avait été additionnée dans chaque cas, de 1 gr. de carbonate de baryte, et le tout avait été chauffé à 90°C. A la fin du titrage, la température n'était pas inférieure à 30°C Ce mode opératoire est celui que j'ai employé dans toutes mes expériences, sauf toutefois dans quelques cas exceptionnels que je mentionnerai ultérieurement.

Des résultats analogues ont été obtenus en employant l'acide chlorhydrique libre ; dans ce cas, le carbonate de baryte était ajouté en excès avant le titrage.

Ces expériences montrent que la séparation de l'acide tannique au moyen d'une solution acide de gélatine et de sel marin n'affecte en rien les résultats obtenus ; faute d'une méthode meilleure, c'est donc cette dernière que j'ai appliquée dans les expériences suivantes, en me servant toutefois de la modification de Procter qui me semble fournir des résultats plus exacts.

Une série d'expériences préliminaires m'a permis de dresser le tableau des erreurs dues à l'emploi de l'indicateur (ferrocyanure de potassium) à la fin de la réaction.

Cent. cub. d'eau	Cent. cub. de solution cuivrique.
20	0,3
30	0,4
60	0,7
100	1,0
150	1,5

Ce tableau indique le nombre de centimètres cubes de solution cuivrique qu'il faut ajouter à un volume donné d'eau pure, pour que le ferrocyanure de potassium puisse fournir une indication nette. Tous les chiffres que je fournirai par la suite comportent les corrections indiquées ci-dessus.

Au point de vue purement tinctorial, il n'est pas absolument nécessaire d'exprimer séparément les résultats en acide tannique et acide gallique : cette manière de faire me semble néanmoins préférable. On pourra objecter que les substances autres que l'acide tannique, et précipitées par le sel de cuivre, ne sont pas constituées par du gallate de cuivre pur et qu'elles peuvent contenir d'autres corps précipitables par le réactif en question. Quoiqu'il en soit, il est bon pour le teinturier de savoir quelle est la proportion de substances autres que l'acide tannique qui peuvent être précipitées par les mordants ; pour le moment, nous pourrons donc désigner l'ensemble de ces substances sous le nom d'acide gallique. Dans la méthode de Löwenthal, le permanganate de potasse a certainement une action sur les matières organiques

autres que le tannin et l'acide gallique, surtout si le titrage est effectué à chaud suivant la méthode récemment proposée.

Les résultats que je donne ici ont été obtenus d'une façon pratique par mon procédé. Dans certains cas, j'y ai joint, comme termes de comparaison, les chiffres obtenus par la méthode de Löwenthal et la méthode « au cuir ». Les résultats relatifs à cette dernière méthode n'ont pas été obtenus en évaporant à sec, et en pesant le résidu, comme Procter le propose, mais en titrant la liqueur au moyen du sulfate de cuivre, avant et après la précipitation. De cette façon, les chiffres peuvent être comparés directement avec ceux fournis par les autres procédés.

La solution de sulfate de cuivre a été préparée en dissolvant 30 gr. de sel cristallisé dans 1 litre d'eau. Cette concentration $\left(\frac{N}{4}\right.$ pratiquement$\left.\right)$ remplit bien les conditions voulues.

Le carbonate de baryte doit être exempt de sels de chaux, car ces derniers précipitent une partie de l'acide tannique, et peuvent ainsi fausser les résultats.

Un échantillon d'acide tannique dit « pur » a donné les résultats suivants :

Poids de tannin.	Cent. cub. de SO^4Cu.
0,5 grammes.	25,0 cc.
0,5 —	25,2 —
0,5 —	25,2 —

Les résultats obtenus sont un peu plus faibles lorsqu'on opère à froid, probablement à cause de l'action plus lente de l'acide sur le carbonate de baryte ; dans tous les cas, la façon de verser le réactif n'a pas d'effet appréciable sur le titrage.

Les chiffres suivants ont été obtenus au moyen de l'acide gallique le plus pur qu'on puisse obtenir :

Acide gallique.	Cent. cub. de SO^4Cu.
0,5 gr.	45,0
0,5 gr.	44,8

Si l'on suppose que cet acide contenait 90 p. 100 de produit pur, le titre de la solution sera 0.0111 gr. par centimètre cube. Nous pouvons donc prendre ce chiffre comme approximatif. On peut constater que la précipitation de l'acide gallique exige plus de sulfate de cuivre que celle du tannin. Le fait est du reste vérifié par la méthode de Löwenthal.

Après avoir pris à la manière ordinaire le titre de l'extrait (titre qui représente la somme des deux acides), 50 cc. de la solution ont été prélevés et additionnés de 28,6 cc. d'une dissolution de gélatine à 20 gr. par litre. Puis la liqueur a été saturée de sel marin sec et additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique au vingtième. Le mélange qui représente, d'après Procter, environ 100 cc. a été agité convenablement et additionné de 5 gr. de sulfate de baryte, pour faciliter la précipitation du composé gélatino-tannique. Je trouve qu'il est préférable d'ajouter le sulfate de baryte avant la gélatine, et de verser cette dernière par petites quantités en agitant constamment. Après filtration, 50 cc. de la liqueur ont été titrés au sulfate de cuivre ; 5 autres centimètres cubes ont été titrés au permanganate, et les résultats obtenus dans les deux cas ont été mis en parallèle dans un même tableau.

On pourra remarquer que la poudre de cuir précipite une partie de l'acide gallique, surtout lorsque l'échantillon contient une forte proportion de ce corps ; c'est le cas de la substance connue sous le nom d'« extrait gallique ». Dans ces conditions, les chiffres obtenus pour l'acide tannique sont beaucoup trop forts, et ceux obtenus pour l'acide gallique beaucoup trop faibles, si on les compare aux chiffres que l'on obtient en opérant la séparation au moyen de la gélatine et du sel marin. C'est là le point défectueux de la méthode « au cuir » et il semble difficile d'y remédier. A mon avis, toute bonne méthode d'analyse devra être basée sur un mode différent de séparation. Peut-être la méthode de Darton est-elle destinée à devenir d'un emploi plus général. J'ai fait deux essais simultanés de cette méthode sur un gramme d'*extrait gallique*. Les deux précipitations m'ont donné respectivement 0,1323 gr. et 0,1308 gr. d'oxyde de cuivre CuO.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux que l'on obtient en employant la séparation à la gélatine ou au cuir. S'ils sont exacts, ils tendent à montrer que ces deux dernières méthodes fournissent des chiffres trop élevés pour l'acide tannique. C'est là une supposition qui a bien des chances d'être vraie. Le meilleur procédé consisterait à titrer dans la solution primitive la totalité des matières précipitables par le sulfate de cuivre, puis à précipiter l'acide tannique à l'état de tannate de cuivre en solution ammoniacale, filtrer, calciner et peser le résidu d'oxyde de cuivre. Mais, dans ce cas, on est obligé d'admettre que le second précipité est bien du tannate de cuivre pur, et que tous les acides tanniques ont été complètement précipités.

Dans le tableau suivant, tous les résultats sont calculés pour 1 gramme de l'échantillon soumis à l'analyse.

SUBSTANCES ESSAYÉES	NOUVEAU PROCÉDÉ		PROCÉDÉ LOWENTHAL		PROCÉDÉ « AU CUIR »	
	Ac. tannique équivalent en grammes de CuO	Ac. gallique équivalent en grammes de CuO	Ac. tannique équivalent en gr. d'acide oxalique	Matières autres que l'ac tannique équivalent en gr. d'acide oxalique	Tannin absorbé par la poudre de cuir en gr de CuO	Matières non absorbées par la poudre de cuir en gr. de CuO
Extrait de châtaignier pur....	0,4465	0,0665	—	—	—	—
Extrait de sumac............	0,2061	0,0266	—	—	—	—
Extrait de myrobolan.........	0,2280	0,0542	—	—	—	—
Extrait de tannin pur	0,1662	0,0807	0,9554	0,2258	0,1804	0,0665
Extrait de galle pur..........	0,1634	0,1263	0,9495	0,2760	0,2297	0,0600
Acide tannique pur	0,6270	0,1425	3,3858	0,3787	0,6885	0,0885

Les chiffres obtenus par le nouveau procédé et par la méthode au cuir peuvent être comparés entre eux directement. En ce qui concerne la méthode de Löwenthal, la comparaison n'est pas aussi facile. Il m'a semblé inutile en effet d'exprimer l'acide tannique en acide oxalique, puis d'exprimer ce nouveau résultat en oxyde de cuivre.

Les principaux avantages de ma méthode sur celle de Löwenthal sont les suivants :

1° Elle permet de doser à la fois le tannin et l'acide gallique ;

2° Elle est extrêmement rapide puisqu'un seul titrage est suffisant ;

3° Les résultats sont exprimés en poids d'oxyde de cuivre précipité ;

4° La solution qui sert au titrage se conserve bien ;

5° La méthode permet d'effectuer le titrage sur une assez grande quantité de solution, ce qui réduit les causes d'erreurs.

Ce procédé semble pouvoir être appliqué à l'analyse de substances autres que le tannin, par exemple à l'analyse des extraits Fustic.

J'ai effectué deux titrages sur 0,5 gr. d'extrait Fustic pur ; dans le premier cas, j'ai employé 11,5 cc. de solution cuivrique, et dans le second cas 11,6 cc.

La fin de la réaction est très nette lorsque le titrage est effectué à l'ébullition ; dans ce cas, le précipité se sépare très nettement. On pourrait doser par la même méthode les matières tannifères que l'on ajoute à certains extraits. Enfin, elle pourrait être appliquée avec quelques modifications au dosage des matières colorantes basiques.

Les sels de fer ne donnent pas d'aussi bons résultats que le sulfate de cuivre, car ils sont précipités par le carbonate de baryte. Les sels de nickel ne sont pas davantage à recommander. Il est certain qu'il existe d'autres sels métalliques pouvant remplir le même rôle que le sulfate de cuivre ; mais j'ai tout lieu de croire que la méthode au cuivre est d'une manipulation beaucoup plus commode, et c'est pour celà que je m'en suis tenu à sa description.

La solution cuivrique peut encore servir à déterminer la pureté de l'acide gallique. Dans ce cas, il est bon d'opérer à une température un peu supérieure, c'est-à-dire aux environs de 50°C.

Marc MERLE.

Notes sur la Méthode de Lowenthal pour le dosage du tannin.

Par M. Harry Snyder.

(*The Journal of the American Chemical Society*, t. XV, p. 560.)

Le dosage du tannin est un problème chimique qui offre de grandes difficultés, et pour faire face à ces difficultés, non moins de soixante méthodes et de modifications de méthodes ont été proposées. Déjà en 1870, Günther disait dans le *Chemical News* : « Aucune des différentes méthodes pour le dosage du tannin ne donne des résultats également bons dans tous les cas ; telle méthode qui est excellente pour le dosage du tannin dans la noix de galle, ne vaut rien pour le dosage de la même substance dans le sumac. La presque totalité des méthodes en question est basée sur l'un des quatre principes suivants : 1° Le tannin est précipité et déterminé à l'état de tannates métalliques ; 2° il est précipité par la poudre de peau et déterminé indirectement par la différence entre la densité de la solution avant et après le traitement ; 3° il est déterminé colorimétriquement ; et, 4° il est dosé par des méthodes d'oxydation, comme celle de Löwenthal.

La méthode de Löwenthal est généralement considérée comme donnant les résultats les plus sûrs. Elle est sans aucun doute la meilleure pour les besoins du commerce. L'auteur ne se propose pas de comparer, dans ces notes, les différentes méthodes pour le dosage du tannin ou de discuter leurs mérites et défauts, mais simplement de faire ressortir quelques difficultés que l'on éprouve d'ordinaire en faisant la connaissance de la méthode de Löwenthal. Les dernières éditions de Sutton et Allen donnent les indications nécessaires sur cette méthode, mais elles ne mettent pas l'opérateur suffisamment en garde contre les pièges variés que la méthode lui tend.

Retraçons brièvement les grandes lignes de cette méthode. Les solutions et réactifs à employer sont les suivants : 1° une solution titrée de permanganate de potasse ; 2° une solution titrée de sulfate d'indigo ; 3° acide sulfurique étendu (1 pour 4 parties d'eau) ; 4° une solution de gélatine (25 grammes par litre).

Le permanganate de potasse détruit l'indigo, le tannin et toutes les autres matières organiques qui sont contenues dans la solution et qui peuvent être oxydées dans les conditions de l'opération. Désignons par A la quantité de permanganate employée. L'indigo est employé comme indicateur et est titré sur la solution de permanganate, soit avant, soit après chaque opération. D'ordinaire, la concentration de la solution d'indigo est telle, que 10 c. c. correspondent à 5 c. c. de la solution de permanganate. Appelons ce facteur *b*. Le tannin est précipité par la gélatine et éliminé, et les matières organiques (non tannin) qui restent en solution, sont dosées par le permanganate de potasse. Appelons cette quantité *c*. L'équation $(a - b) - (c - b) = x$ représente la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder le tannin, d'où il est facile de calculer l'équivalent de tannin.

On voit que la valeur x est déterminée par les résultats d'au moins trois dosages par le permanganate de potasse, dosages effectués sur un nombre inconnu de substances organiques dont chacune est susceptible de réagir différemment avec le permanganate de potasse dans des conditions différentes.

Les principaux points à noter sont : 1° La préparation de la solution de gélatine ; 2° Le dosage des matières non-tanniques ; et 3° Le point final de la réaction.

La solution de gélatine doit être stérilisée ; sans cela elle change de nature par suite de l'action des microbes. Il est nécessaire de doser la solution de gélatine seule pour déterminer la quantité de matière oxydable qu'elle peut céder à la portion filtrée, et faire des corrections dans ce sens. Souvent, les résultats du dosage du tannin sont trop bas par suite de l'attribution d'un facteur trop grand aux matières non tanniques, alors qu'une portion de matière oxydable provient de la gélatine. Il faut aussi faire des essais qualitatifs pour s'assurer que le tannin a été précipité totalement. On emploiera avec avantage un entonnoir pour filtrer à chaud, et le précipité de gélatine sera lavé par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du tannin.

L'oxydation des matières non tanniques est une des principales difficultés inhérentes à la méthode. Etant donné qu'on a affaire à ces matières dans les dosages, avant et après la précipitation par la gélatine, il est de toute nécessité de maintenir rigoureusement les mêmes conditions dans les deux opérations. Comme dans le dosage de la matière organique dans l'eau, le degré d'oxydation est proportionnel à la durée de l'action et à la température à laquelle est effectuée l'opération. Si le premier dosage est opéré à une température plus élevée ou exige un temps plus long que le second, le facteur pour les matières non tanniques est variable et influe sur le résultat final dans un sens ou dans l'autre. On évitera cette source d'erreur en apportant une stricte uniformité aux opérations.

Le point final de la réaction est bien marqué et, avec quelque habitude, il peut être prévu d'après les changements de couleur intermédiaires. La coloration de la solution est, au début, bleu foncé. On peut laisser couler le permanganate goutte à goutte jusqu'à ce que la solution prenne une faible nuance bleue. L'addition de quelques nouvelles gouttes de permanganate produira la coloration jaune voulue avec un anneau couleur d'œillet autour du bord de la capsule de porcelaine. Si l'on dépasse ce point, il faut ajouter un ou deux centimètres cubes de la solution d'indigo et compléter le dosage. En calculant les résultats, on tiendra compte de l'indigo employé.

Il est bon, au début, de se faire la main à cette méthode en opérant sur de l'acide tannique de bonne qualité, avant d'entreprendre le dosage du tannin dans l'écorce de chêne, le thé, etc.

A. Bach.

Sur la Préparation du Tannin pur et le Dosage du Tannin

Par M. Paul Sisley (1).

Il est avéré que les méthodes de dosage du tannin indiquées jusqu'ici, suffisantes lorsqu'on veut doser le tannin dans des mélanges renfermant du tannin relativement pur, deviennent tout à fait incorrectes lorsque le tannin se trouve accompagné de diverses impuretés, principalement de l'acide gallique et des matières colorantes, ce qui se présente dans la plupart des cas où le dosage du tannin est intéressant. (Dosage du tannin dans les matières astringentes, écorces, bois, extraits commerciaux, etc.).

Ayant fait de nombreux essais sur les différents procédés de dosage du tannin, nous pensons rendre service à nos collègues, en résumant nos expériences, et en publiant la méthode de dosage à laquelle nous nous sommes arrêté.

Frappé d'abord par les divergences existant entre les résultats obtenus par différents analystes expérimentés, divergences provenant de ce que les expérimentateurs opéraient non point sur du tannin pur, mais sur du tannin encore souillé d'une notable proportion de glucose, d'acide gallique et de matières extractives, nous nous sommes appliqué à obtenir du tannin chimiquement pur.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté au procédé que nous allons décrire.

Le tannin le plus facile à obtenir à l'état de pureté est le tannin de la noix de galle, que l'on rencontre dans diverses matières astringentes : la galle de Chine, le sumac, le dividivi, les myrobolans, etc.

C'est donc l'acide gallotannique que nous avons préparé, et les expériences que nous allons décrire sont relatives à ce tannin.

Le procédé que nous avons suivi consiste à préparer une dissolution assez concentrée et aussi pure que possible de tannin, et à en extraire le tannin par l'éther.

Lorsqu'on agite une solution très diluée de tannin avec de l'éther pur, ce réactif n'emprunte pas de tannin à la solution, mais s'empare d'une petite quantité d'acide gallique et de matières colorantes.

Lorsqu'on agit, au contraire, sur une dissolution assez concentrée, et lorsque la dissolution de tannin s'est saturée d'éther, si l'on ajoute un excès, la dissolution de tannin se trouble, et il se forme, par le repos, une couche visqueuse plus dense que l'eau, non miscible avec la salution saturée d'éther, qui est une dissolution très concentrée de tannin dans l'éther aqueux.

Cette couche visqueuse augmente avec les additions d'éther jusqu'à une certaine limite, qui est fonction de la concentration de la solution primitive de tannin.

Si l'on continue à ajouter de l'éther, ce dernier vient surnager et, après le repos, on observe trois couches distinctes :

1° Une couche supérieure éthérée ne renfermant pas ou presque pas de tannin, colorée par une partie des matières colorantes et renfermant un peu d'acide gallique ;

2° Une solution aqueuse saturée d'éther renfermant encore du tannin, et la majeure partie des matières colorantes de l'acide gallique, de l'acide ellagique, du glucose, etc.;

3° Une couche inférieure visqueuse très dense, peu colorée, qui est une solution saturée de tannin dans l'éther aqueux.

Voici comment le tannin se répartit dans ces trois couches distinctes :

On a traité un litre d'une solution aqueuse de tannin impur renfermant 12,10 % de tannin, par 600 centimètres cubes d'éther. Après agitation violente et repos de six heures dans un endroit frais, on a séparé :

Ether surnageant (300 centimètres cubes) renfermant	0 gr.	34	de tannin.
Solution aqueuse colorée renfermant	24	64	—
Solution de tannin dans l'éther aqueux renfermant	84	50	—
Total	109 gr.	48	—
Perte	1 gr.	62	—

Après avoir chassé l'éther par distillation, on a ramené à un litre avec de l'eau distillée, et examiné au colorimètre les deux solutions (solution dans l'éther aqueux et solution aqueuse), comparativement à la solution primitive de tannin. On a trouvé :

Solution primitive, coloration	100
Solution dans l'éther aqueux, coloration	30
Solution aqueuse (eau-mère)	70

En comparant la coloration de ces deux dissolutions à leur teneur en tannin, on voit que la coloration de 100 parties du tannin extrait par l'éther est représentée par 70 quand celle de 100 parties de tannin restée dans l'eau-mère serait 568.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 755, 5 octobre 1893.

Par ce procédé, on a donc enlevé à la solution du tannin, impur les trois quarts de son tannin, et seulement les trois dixièmes des matières colorantes.

Nous avons dit que la formation de cette dissolution de tannin dans l'éther aqueux ne se faisait qu'avec des dissolutions de tannin d'une certaine concentration. Elle est à peine appréciable dans les solutions de tannin à 3,5 °/₀ et ne se forme pas dans les solutions plus diluées.

Nous venons de voir qu'avec une solution à 12 °/₀, la formation de cette couche éthérée enlevait à la solution aqueuse les trois quarts de son tannin. Avec les solutions plus concentrées, la proportion de tannin enlevée est encore plus considérable.

Cette solution paraît être une véritable combinaison. En effet, elle se produit avec dégagement de chaleur, (une solution de tannin à 50 °/₀ agitée avec de l'éther s'échauffe à tel point que l'éther entre en ébullition.)

De plus, quelles que soient la proportion d'éther et la dilution de la solution aqueuse de tannin employée, le rendement de la couche visqueuse dense varie, mais sa composition reste sensiblement la même. Elle renferme environ :

Ether	38
Tannin	49
Eau	13
	100

Ce qui pourrait se représenter par la composition moléculaire suivante :

$$(C^4H^{10}O)^7\ (C^{14}H^{10}O^9)^2\ H^2O.$$

Cette combinaison insoluble n'est pas miscible à l'éther, elle se dissout dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'alcool méthylique. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole.

Propriété digne de remarque, elle ne dissout pas l'acide gallique, l'acide ellagique et le glucose.

Agitée avec de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'éther, elle se dissocie et entre en dissolution ; l'addition d'un excès d'éther, en sursaturant la solution aqueuse, amène de nouveau la précipitation de la combinaison visqueuse (eau, tannin, éther).

Soumise à l'action de la chaleur, elle se trouble à 36°, et se dissocie, l'éther distille, et il reste une dissolution très concentrée de tannin dans l'eau.

Evaporée dans le vide sec, le même phénomène se produit.

Ces propriétés nous ont paru assez remarquables pour permettre d'isoler le tannin de ses solutions aqueuses dans un état de pureté suffisant.

Notre procédé de préparation de tannin peut donc se résumer en ceci :

1° Préparer une solution de tannin aussi riche que possible en tannin et pauvre en impuretés ;

2° En extraire le tannin par l'éther ;

3° Purifier la combinaison éthérée ;

4° En extraire le tannin par évaporation dans le vide sec.

Pour obtenir une solution aqueuse peu colorée et riche en tannin, nous nous sommes adressés à la galle de Chine.

On choisit parmi une belle partie de galle de Chine les plus beaux morceaux, ceux qui sont translucides et peu colorés, on les concasse et on les ventile pour éliminer les chenilles très colorées qui sont renfermées dans les noix ; puis à l'aide d'un canif bien propre, on enlève la partie externe et interne des morceaux de galle, afin de n'obtenir que des fragments ne renfermant pas de parties colorées. Ils sont concassés en morceaux gros comme des coquilles de noisettes, puis on les lave rapidement pour enlever la poussière qui les souille.

On en remplit un flacon à large ouverture, muni à la partie inférieure d'une tubulure à robinet, et l'on verse par dessus, de façon à couvrir les morceaux de galle, de l'eau distillée bouillie et refroidie, et l'on abandonne trente-six à quarante-huit heures dans un endroit frais ; le tannin se dissout dans l'eau par diffusion, et au bout de ce temps, on soutire une solution très riche en tannin marquant 14° Baumé, à peine colorée.

Afin d'éliminer les dernières traces de matière colorante, on ajoute à cette solution 15 grammes par litre d'acétate de plomb dissous dans un peu d'eau, on agite violemment et l'on filtre sur du molleton. On obtient ainsi une solution de tannin marquant 10° Baumé à peine colorée en jaune paille.

Cinq litres de cet extrait sont traités par 1.700 centimètres cubes d'éther pur. On agite violemment, et on laisse reposer; après six heures de repos, on soutire avec un entonnoir à robinet la combinaison éthérée qui s'est déposée au fond du vase.

Pour la purifier, on la dissout dans le moins d'eau possible, on la lave par trois fois avec l'éther pur qui lui enlève les dernières traces d'impuretés qu'elle pouvait contenir. Enfin, on

l'étend sur des plaques de verre bien propres, et on la dessèche dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

Le produit de l'évaporation est pulvérisé très fin, passé au tamis de soie n° 120, repris par l'éther anhydre, et desséché dans le vide sec jusqu'à poids constant.

Le tannin ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre très blanche, soluble en toutes proportions dans l'eau, et donnant des dissolutions aqueuses, même très concentrées, parfaitement incolores et limpides : il ne possède pas d'odeur, et donne avec l'acétate de plomb un précipité d'une blancheur parfaite.

Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en acide gallique ; la liqueur-mère, neutralisée par le carbonate de baryte, traitée par l'acétate de plomb, filtrée, puis débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, puis concentrée et essayée par le réactif cupropotassique, ne donne pas trace de réduction, ce qui indique l'absence des glucosides.

La même expérience répétée avec différents échantillons de tannin dits purs de commerce nous a donné de notables proportions de glucose.

Enfin, ce tannin est absorbé sans résidu par la poudre de peau.

Dosage du tannin. — La critique des nombreuses méthodes proposées pour le dosage du tannin a été très bien faite par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels on peut citer Councle, Schrœder, Henry Rau, Neubauer, Procter, Villon, etc.

Il paraît superflu d'y revenir ; nous nous contenterons d'indiquer les causes d'erreurs.

Les procédés basés sur la précipitation du tannin par les sels métalliques : méthode de Pribram (par l'acétate de plomb), de Persoz (par le chlorure stanneux), de Flek (par l'acétate cuivrique), de Gerland (par l'émétique), de Grassi (par l'hydrate de baryte), ont toutes le défaut de doser, en même temps que le tannin, une partie des non-tannins, entre autres l'acide gallique, les matières colorantes, et différentes autres substances contenues dans les extraits commerciaux.

Les méthodes se basant sur l'absorption du tannin par la gélatine ou les tissus produisant de la gélatine : poudre de peau, osséine, etc., ont été l'objet d'un grand nombre d'expériences qui ont prouvé que l'absorption du tannin était bien complète, mais que les non-tannins et spécialement l'acide gallique étaient absorbés dans une notable proportion.

La méthode de Löwenthal, modifiée par Neubauer (titrage du tannin par le permanganate de potasse en présence du carmin d'indigo), inapplicable lorsqu'on s'adresse à une solution de tannin souillée d'impuretés, devient au contraire exacte lorsqu'on opère sur du tannin pur

Nous avons donc cherché à isoler le tannin en l'engageant dans une combinaison relativement stable, et à doser le tannin dans cette combinaison par la méthode de Löwenthal.

L'acétate de zinc ammoniacal indiqué par Carpeni, de Turin (Voir *Moniteur Scientifique*, 1875, p. 561) nous a paru le réactif le plus convenable.

Tel qu'il est indiqué (Voir *Agenda de Wurtz*, 1887) le procédé de Carpeni n'est pas exact (chauffer la solution d'acétate de zinc ammoniacal en présence de la solution de tannin qui détermine la précipitation de l'acide gallique. Laver le précipité à l'eau bouillante est également défectueux.)

Tel que nous l'avons modifié, ce procédé donne des résultats très exacts.

Nous préparons le réactif à l'acétate de zinc ammoniacal comme suit :

Dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, nous mettons 40 grammes d'oxyde de zinc, puis 50 centimètres cubes d'eau distillée et 65 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, nous faisons bouillir, et, lorsque l'oxyde de zinc est dissous, nous laissons refroidir ; l'acétate de zinc cristallise et se prend en masse ; nous remplissons jusqu'au trait de jauge avec de l'ammoniaque à 22° ; lorsque la dissolution est complète, nous filtrons et conservons pour l'usage dans un flacon bien bouché.

D'autre part, nous préparons une solution de permanganate de potasse pur à 3 gr. 162 par litre $\frac{K^2 Mn^2 O^8}{1000}$, dont nous vérifions le titre par le sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Enfin, nous préparons une solution de carmin d'indigo (20 grammes de carmin d'indigo surfin en pâte à 20 % dans 1 litre d'eau). Cette solution doit correspondre à 20-25 centimètres cubes de permanganate.

Il s'agissait d'abord d'établir le rapport entre la solution de permanganate et le tannin pur.

Les divers analystes qui se sont occupés de cette question ont trouvé pour ce rapport des nombres très différents :

Councle et Schrœder (*Berichte*, t. 15, p. 1373) trouvent que la solution de permanganate correspondant à 63 grammes d'acide oxalique cristallisé, correspond à 34 gr. 25 de tannin pur ; M. Henry Rau, (*Moniteur Scientifique*, t. 88, p. 74), trouve 32 gr. 67 ; Neubauer (*Zeitsch fur analyt. Chem.*, t. 10, p. 1), trouve 41 gr, 57.

Ces divergences peuvent s'expliquer, comme nous l'avons dit précédemment, par le fait que les divers expérimentateurs opéraient sur de l'acide gallotannique plus ou moins pur.

Nous avons déterminé ce rapport avec le tannin pur que nous avons préparé nous-même suivant la méthode que nous venons de décrire, et nous sommes heureux de pouvoir confirmer le nombre donné par Neubauer.

Détermination de la relation existant entre le permanganate et le tannin pur. — Dans tous ces essais, voici le mode d'opérer que nous avons suivi, et qui nous a donné des résultats constants.

Dans une capsule en porcelaine de 2 litres, nous mettons 1 litre d'eau, puis 50 centimètres cubes de la solution d'indigo, et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur.

La pointe de la burette à robinet divisée en 1/10^e de centimètre cube et remplie de permanganate ne doit pas être éloignée de plus de 1 centimètre de la surface du liquide.

Le permanganate est versé goutte à goutte (1 goutte par seconde) dans la solution d'indigo, pendant que l'on agite vivement et circulairement avec une baguette de verre, toujours dans le même sens, sans arrêter l'agitation tant que s'écoule le permanganate. La vitesse d'écoulement de la solution de permanganate ne doit être ni augmentée ni ralentie jusqu'à la fin du titrage ; lorsqu'il ne reste plus qu'à ajouter une quinzaine de gouttes de permanganate, on arrête le titrage, et l'on règle l'écoulement de façon à ce qu'il ne s'écoule que 1 goutte par trois secondes. On reprend l'agitation sans toucher à nouveau au robinet. On n'abandonne l'agitateur que pour arrêter l'écoulement du permanganate, lorsqu'on est arrivé à la teinte sensible jaune sale avec une pointe de vert.

Avec un peu d'habitude, et en opérant toujours à la même dilution, ce qui est essentiel, on arrive à obtenir des nombres concordant à 1/10^e de centimètre cube près. L'essai fait dans le but d'établir le titre de la solution de carmin d'indigo nous a donné, pour 50 centimètres cubes d'indigo :

1er titrage.........	22 cc.
2^e —	22
3^e —	22
Moyenne	22

Titrage du tannin en présence de l'indigo. — 50 centimètres cubes d'indigo; 50 centimetres cubes d'une solution de tannin pur à 3 grammes par litre ; 1 litre d'eau ; 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

1er Titrage	58 cc.	1	de permanganate
2^e —	58	1	—
3^e —	58	0	—
4^e —	58	2	—
Moyenne........................	58	1	—

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes.

Par conséquent 50 centimètres cubes de solution de tannin exigent 36^{cc}1.

1 litre solution de tannin, soit 3 grammes, exigera $36,1 \times 20 = 722^{cc}$. et 100 gramme de tannin exigeront $\frac{722 \times 100}{1} = 24,066^{cc}$.

1 centimètre cube de permanganate correspond donc à $\frac{100}{24066} = 0,004155$ de tannin.

Le permanganate correspondant à 63 grammes d'acide oxalique cristallisé correspond donc à 41 gr. 55 de tannin pur. Neubauer trouvait 41 gr. 57.

On voit donc que la concordance des résultats est absolue. Afin d'étudier l'action de l'acide gallique sur les résultats obtenus avec la méthode de dosage que nous préconisons, nous avons déterminé comme nous venons de le faire la quantité de permanganate nécessaire pour l'oxydation de l'acide gallique.

Titrage de l'acide gallique en présence de l'indigo. — 50 centimètres cubes d'indigo ; 40 centimètres cubes d'une solution d'acide gallique cristallisé pur à 3 grammes par litre ; 1 litre d'eau; 10 centimètres cubes d'acide sulfurique.

1er Titrage	63 cc.	0	—
2^e —	63	2	—
3^e —	62	5	—
4^e —	63	0	—
5^e —	66	3	—
Moyenne	63	0	—

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes.

40 centimètres cubes d'acide gallique exigeront 41 centimètres cubes.

1 litre de la solution, soit 3 grammes d'acide gallique cristallisé.

$C^7 H^6 O^5 H^2 O$ correspondra à $41 \times 25 = 1025$ centimètres cubes.

100 grammes d'acide gallique correspondront à $\frac{1025 \times 100}{3} = 34183$ centimètres cubes.

1 centimètre cube de permanganate correspond donc à $\frac{100}{34183} = 0$ gramme 00211 d'acide.

On voit donc qu'il faut plus de permanganate pour oxyder l'acide gallique que pour oxyder le tannin. 100 parties de tannin exigent autant de permanganate que 50,78 parties d'acide gallique cristallisé.

Précipitation du tannin par l'acétate de zinc ammoniacal. — Pour doser le tannin par l'acétate de zinc, on opère sur 50 centimètres cubes de la solution tannique à examiner, amenée par dilution à renfermer environ 3 grammes de tannin par litre.

On introduit ces 50 centimètres cubes dans un vase d'Erlenmeyer de 200 centimètres cubes, on ajoute 5 centimètres cubes du réactif à l'acétate de zinc ammoniacal ; puis on jette sur un entonnoir muni d'un filtre sans plis en très bon papier à filtration rapide (le papier Schleicher et Schüll, par exemple).

Dans le vase où s'est faite la précipitation, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5e, afin de dissoudre le tannate de zinc resté adhérent après les parois du vase).Cette eau acidulée est conservée.

Puis on lave rapidement sur le filtre le précipité de tannate de zinc avec la fiole à jet renfermant de l'eau ammoniacale à 3 °/° jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores, ce qui a lieu lorsque tout l'acide gallique et les non-tannins ont été éliminés ; 250 centimètres cubes de solution ammoniacale doivent être suffisants pour opérer le lavage, et l'opération ne doit pas durer plus de huit à dix minutes, ce qui est très facile à obtenir avec du bon papier et un filtre bien fait.

Le lavage étant terminé, on retire le filtre et son contenu de l'entonnoir, on l'ouvre et on l'étale sur une plaque de verre ; et, avec la fiole à jet on fait tomber le précipité dans une capsule de porcelaine de 2 litres, marquée d'un trait de jauge à 1 litre ; ceci fait, on verse sur le filtre, au-dessus de la capsule, l'eau acidulée ayant servi au rinçage du vase où s'est faite la précipitation, on lave le filtre avec un peu d'eau distillée, on rince le vase où s'est faite la précipitation, et l'on ajoute de l'eau distillée dans la capsule jusqu'au trait de jauge indiquant 1 litre.

Le tannate de zinc étant dissous, on ajoute 50 centimètres cubes d'indigo et l'on titre au permanganate jusqu'à apparition de la teinte sensible. On déduit du nombre de centimètres cubes obtenus dans ce titrage celui nécessaire pour décolorer les 50 centimètres cubes d'indigo, et en multipliant ce nombre de centimètres cubes par 0,004157, on obtient le tannin renfermé dans les 50 centimètres cubes de la liqueur tannique soumise à l'analyse.

Un essai fait en double ne nécessite pas plus d'une demi-heure.

En opérant la précipitation du tannin par le procédé indiqué par Carpeni, c'est-à-dire en portant la liqueur tannique à l'ébullition en présence du réactif acétozincique, on détermine la précipitation de l'acide gallique pouvant accompagner le tannin ; il en est de même du lavage à l'eau bouillante ; les expériences relatées plus loin le démontrent.

Pour prouver que la précipitation du tannin est complète par le réactif et la méthode de lavage que nous avons adoptés, nous avons fait l'expérience suivante :

On a pris 50 centimètres cubes de la solution de tannin pur à 3 grammes par litre, on a précipité le tannin par 5 centimètres cubes d'acétate de zinc ammoniacal, lavé le précipité à l'eau ammoniacale à 3 °/° ; les eaux de lavage passent incolores et ne s'oxydent pas à l'air, ce qui indique l'absence d'acide gallique dans l'échantillon à analyser.

Le tannate de zinc a été dissous dans l'acide sulfurique étendu, comme nous l'avons indiqué, et titré par le permanganate, en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Nombre trouvé, 57cc7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; le tannin renfermé dans 50 centimètres cubes exige donc 35cc7.

1 litre de solution de tannin exigera donc $35{,}7 \times 20 = 714$ centimètres cubes de permanganate ; soit $714 \times 0{,}004157 = 2$ gr. 968 de tannin ; la liqueur type renfermait 3 grammes ; soit 98,93 de tannin au lieu de 100.

La perte en tannin est donc seulement de 1,07 °/°.

Dosage du tannin en présence de l'acide gallique. — On a pris 50 centimètres cubes d'une solution renfermant 1 gr. 50 de tannin pur et 1 gr. 50 d'acide gallique par litre. On a précipité par le réactif à l'acétate de zinc et titré au permanganate en présence de 50 centimètres cubes d'indigo, comme il a été dit ci-dessus.

On a trouvé $40^{cc}1$ de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; le tannin renfermé dans 50 centimètres cubes correspond donc à $18^{cc}1$.

1 litre de la solution correspondra donc à 18,1 × 20 = 362 centimètres cubes de permanganate, et elle renfermera 362 × 0,004157 = 1 gr. 504 de tannin au lieu de 1 gr. 500.

On voit donc que l'on n'a dosé que le tannin ; l'acide gallique n'a exercé aucune influence sur le résultat.

Nous avons comparé notre méthode aux procédés de dosage ordinairement suivis :

1° Absorption par la peau ;

2° Absorption par le noir animal ;

3° Absorption par la gélatine ;

4° Précipitation par l acétate de zinc à chaud, lavage du précipité à l'eau bouillante (procédé Carpeni).

Voici les résultats de ces essais.

Action de la poudre de peau sur la solution de tannin pur. — On a laissé digérer en agitant fréquemment 75 centimètres cubes de solution de tannin pur à 3 grammes par litre avec 3 grammes de poudre de peau. Après vingt-quatre heures, on a filtré 50 centimètres cubes et on a titré au permanganate en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

On a trouvé 22^{cc}, 4 de permanganate.

50 cent. cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permaganate ; non absorbé 0^{cc}, 4.

Un deuxième essai fait avec 75 centimètres cubes d'eau distillée et 3 grammes de poudre de peau a donné au titrage au permaganate 50 centimètres cubes de la liqueur de macération filtrée.

Nombre trouvé. 22^{cc},3 de permanganate.

50 cent, cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate, non absorbé 0^{cc}, 3.

La poudre de peau a donc abandonné à l'eau un peu des matières extractives capables de réduire le permanganate.

De cette expérience, on peut conclure que la poudre de peau absorbe la totalité du tannin dans une solution de tannin pur. Ce procédé de dosage serait donc exact si l'acide gallique n'était pas absorbé également dans une notable proportion, comme le démontre l'expérience suivante.

Action de la poudre de peau sur les solutions d'acide gallique. — 75 centimètres cubes de solution d'acide gallique cristallisé sont traités par 3 grammes de poudre de peau, comme dans l'expérience précédente. On titre 50 centimètres cubes de liqueur filtrée en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Avant le traitement par la poudre de peau :

Nombre trouvé 78^{cc},7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes d'acide gallique exigent donc 56^{cc},7.

Après le traitement par la poudre de peau :

Nombre trouvé 60^{cc},5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; non absorbé 38^{cc},5.

La poudre de peau a donc absorbé une quantité d'acide gallique correspondant à 56, 7 — 38,5 = 18^{cc},2, soit 32 0/0 de l'acide gallique total.

En sorte que dans cette liqueur ne renfermant aucune trace de tannin, le procédé à la poudre de peau aurait indiqué la présence de 18,2 × 20 × 0,004157 = 1 gramme 513 de tannin par litre.

Action de la poudre de peau sur un mélange de tannin et d'acide gallique. — 75 centimètres d'une solution renfermant par litre 1 gramme 50 de tannin pur et 1 gramme 50 d'acide gallique cristallisé, sont traités par la poudre de peau comme précédemment. On titre le tannin avant et après absorption de la poudre de peau.

Avant le traitement par la poudre de peau sur 40 centimètres cubes de liqueur :

Nombre trouvé, 65 centimètres cubes 1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate, 40 centimetres cubes de la liqueur exigent donc 43 centimètres cubes 1.

Après le traitement par la poudre de peau sur 40 centimètres cubes de liqueur.

Nombre trouvé, 39 centimètres cubes 9 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 40 centimètres cubes de la liqueur exigent donc 17 centimètres cubes 9.

La poudre de peau a donc absorbé 43,1 — 17,9 = 25 centimètres cubes 2, soit :

$$25,2 \times 25 \times 0,004157 = 2 \text{ grammes } 618 \text{ de tannin}$$

Le procédé à la poudre de peau accuse donc 2 grammes 618 de tannin quand la liqueur n'en renferme que 1 gramme 50.

Action du noir animal sur la solution de tannin pur. — On a laissé en contact pendant vingt-quatre heures 75 centimètres cubes de solution de tannin pur à 3 grammes par litre, avec 4 grammes de noir animal lavé en poudre très fine.

On en a filtré 50 centimètres cubes, et on a titré au permanganate avant et après traitement par le noir animal.

Avant le traitement par le noir animal :

50 centimètres cubes de liqueur tannique exigent 58 centimètres cubes 1 de permanganate

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de solution de tannin exigent donc 36 centimètres cubes 1.

Après le traitement par le noir animal sur 50 centimètres cubes de liqueur.

Nombre trouvé, 29 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; non absorbé 7 centimètres cubes.

36, 1 — 7 = 29 centimètres cubes 1 représente donc la proportion de tannin absorbée par le noir animal.

Ce procédé aurait donc donné pour le tannin :

$$29,1 \times 20 \times 0,004157 = 2 \text{ grammes } 047 \text{ de tannin}$$

quand la liqueur en renferme 3 grammes.

La solution ainsi traitée par le noir animal est colorée en vert ; elle ne précipite pas la gélatine, et ne renferme, par conséquent, pas de tannin.

Il est donc très probable que le noir animal agit sur la solution de tannin comme un oxydant, et les produits de cette oxydation partielle, non absorbés par le noir animal, agissent encore sur le permanganate.

M. Cazeneuve (*Voir comptes rendus de la Société des Sciences industrielles de Lyon*) a du reste démontré l'action oxydante du noir animal sur certains corps facilement oxydables, entre autres la métaphénylènediamine.

Le noir employé ne cédait du reste à l'eau distillée aucun principe susceptible de réduire le permanganate.

Action du noir animal sur la solution d'acide gallique. — On a traité comme ci-dessus 75 centimètres cubes de solution d'acide gallique, à 3 grammes par litre, par 4 grammes de noir animal. On a titré, en présence de l'indigo, 50 centimètres cubes de cette solution, avant et après traitement par le noir animal.

Avant traitement :

Nombre trouvé 78 centimètres cubes 7 de permanganate.

50 centimètres cubes d indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de la solution d'acide gallique exigent 56 centimètres cubes 7.

Après traitement par le noir :

On a trouvé 55 centimètres cubes 4 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; non absorbé : 33 centimètres cubes 4.

Le noir animal a donc absorbé 56,7 — 33,4 = 23 centimètres cubes 3.

Le noir animal absorbe donc également l'acide gallique dans une notable proportion.

Le dosage du tannin dans cette solution ne renfermant pas de tannin aurait donc donné :

$$23,3 \times 20 \times 0,004157 = 1 \text{ gramme } 937 \text{ de tannin par litre.}$$

Action du noir animal sur un mélange de tannin et d'acide gallique. — On a traité comme ci-dessus 75 centimètres cubes de solution à 1 gramme 50 de tannin et 1 gramme 50 d'acide gallique par le noir animal ; on a trouvé :

Avant traitement :

65 centimètres cubes 1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de la solution exigent donc 43 centimètres cubes 1.

Après traitement :

40 centimètres cubes 5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; non absorbé 18 centimètres cubes 5.

Le dosage du tannin dans cette liqueur aurait donc donné :

43,1 — 18,5 = 24 centimètres cubes 6 × 20 × 0,004157 = 2 grammes 045.

Lorsqu'elle renferme seulement 1 gramme 500.

Précipitation du tannin par la gélatine. — Ce procédé de dosage, suivi dans bon nombre de laboratoires industriels, est, nous devons le reconnaître, un de ceux qui donnent les meilleurs résultats. Il n'est cependant pas exempt de causes d'erreur, comme nous le verrons par les expériences qui suivent.

Il consiste à préparer une solution de gélatine saturée de sel marin, à ajouter un volume connu de cette solution à un volume également connu de la solution tannique, à examiner et à titrer les non-tannins dans une partie aliquote de la solution filtrée. La différence entre le nombre de centimètres cubes de permanganate trouvé dans ce titrage avec celui obtenu de la quantité correspondante de la solution tannique non traitée par la gélatine, donne les nombres de centimètres cubes correspondant au tannin.

Dans ce procédé, on admet généralement que la gélatine n'a pas d'action sur le dosage de l'indigo par le permanganate.

L'expérience suivante prouve que cela n'est pas rigoureusement exact :

On a préparé une solution de gélatine à 7 grammes par litre, saturée de sel marin, et on a titré par le permanganate 50 centimètres cubes de cette solution, en présence de 50 centimètres cubes d'indigo.

Nombre trouvé :

22 centimètres cubes 5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; réduction correspondant à la gélatine 0 centimètres cubes 5.

Action de la gélatine salée sur la solution du tannin pur. — On a traité 100 centimètres cubes de solution de tannin à 3 grammes par litre par 100 centimètres cubes de gélatine salée ; après agitation et repos de dix minutes, on a titré par le permanganate 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée, en présence de l'indigo.

Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 58 centimètres cubes 1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de la solution de tannin exigent donc 36 centimètres cubes 1.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 24 centimètres cubes 2 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22 centimètres cubes 5 de permanganate ; 100 centimètres cubes de la solution traitée par la gélatine exigent donc 1 centimètre cube 7. La gélatine a donc absorbé 36, 1 — 1,7 = 34,4.

La gélatine a donc précipité 34, 4 × 20 × 0,004157 = 2 grammes 860 de tannin au lieu de 3 grammes ; soit 95,29 °/₀ du tannin renfermé dans la solution, la différence 3,71 °/₀ correspond à la solubilité du tannate de gélatine.

Action de la gélatine salée sur la solution d'acide gallique à 3 grammes par litre. — Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 78 cc 1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimetres cubes de gélatine exigent 22 cc 5 de permanganate ; 50 centimètres cubes de solution d'acide gallique exigent donc 55 cc 6.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 71 cc 5 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22 cc 5 de permanganate ; 50 centimètres cubes de solution d'acide gallique traitée par la gélatine exigent donc 49 centimètres cubes.

55 cc 6 — 49 = 6 cc 6 expriment donc la quantité d'acide gallique absorbée par la gélatine ; soit 6,6 × 20 × 0,004157 = 0 gr. 548 de tannin.

Le procédé à la gélatine aurait donc décelé dans cette solution ne renfermant pas de tannin 0 gr. 548 de ce corps.

Action de la gélatine salée sur la solution mixte d'acide gallique et tannin. — Avant traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 65 cc 1 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de la solution exigent donc 43 cc 1.

Après traitement par la gélatine :

Nombre trouvé, 47 cc 7 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo + 50 centimètres cubes de gélatine exigent 22 cc 5 de permanganate ; non absorbé 25 cc 2.

La gélatine salée a donc absorbé 43 cc 1 — 25 cc 2 = 17 cc 9, ce qui représente $17{,}9 \times 20 \times 0{,}004157 = 1$ gr. 428 de tannin, la solution en renfermant 1 gr. 50.

Dans cette expérience, la proportion d'acide gallique précipité par la gélatine salée est venue compenser un peu la solubilité du tannate de gélatine.

Précipitation du tannin par l'acétate de zinc à l'ébullition, procédé Carpeni. — On a opéré la précipitation du tannin sur 50 centimètres cubes de tannin pur, et on a titré par le permanganate.

Nombre trouvé, 57 cc 9 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de liqueur tannique exigent donc 35 cc 9 ; soit par litre $35{,}9 \times 20 \times 0{,}004157 =$ 2 gr. 984 au lieu de 3 grammes.

La précipitation du tannin est donc complète.

Action du réactif de Carpeni sur la solution d'acide gallique à l'ébullition. — Le réactif précipite la solution d'acide gallique à l'ébullition.

Nombre trouvé sur 50 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes d'acide gallique exigent donc 36 centimètres cubes, soit $36 \times 20 \times 0{,}004157 =$ 2 gr. 993 par litre ; on trouve donc ainsi 2 gr. 993 de tannin dans une liqueur qui n'en renferme pas.

Action du réactif de Carpeni sur la solution mixte (acide gallique et tannin). — 50 centimètres cubes sont précipités par 5 centimètres cubes de réactif à l'ébullition, on titre au permanganate en présence de l'indigo.

Nombre trouvé, 67 centimètres cubes de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de la liqueur exigent donc 45 centimètres cubes; soit $45 \times 20 \times 0{,}004157 = 3$ gr. 741 au lieu de 1 gr. 500 de tannin que la liqueur renferme.

Comme dernière vérification de notre méthode de dosage, nous avons fait l'expérience suivante qui nous paraît concluante.

50 centimètres d'extrait de sumac de basse qualité, très coloré, ont été étendus à 1 litre. Cette solution a été abandonnée quarante-huit heures en contact avec un excès de poudre de peau ; après quoi, la solution ainsi privée de tannin (l'essai à la gélatine l'a démontré), mais renfermant encore la majeure partie des non-tannins, a été additionnée pour 500 centimètres cubes de 1 gr. 50 de tannin pur et, afin de rendre l'expérience plus concluante, de 1 gr. 50 d'acide gallique.

Nous avons dosé le tannin dans la liqueur par le procédé que nous avons décrit.

Nombre trouvé pour 50 centimètres cubes, 58 cc 3 de permanganate.

50 centimètres cubes d'indigo exigent 22 centimètres cubes de permanganate ; 50 centimètres cubes de solution exigent donc 36 cc 3 ; 500 centimètres cubes de cette solution renfermeront donc

$$36{,}3 \times 10 \times 0{,}004157 = 1 \text{ gr. } 508$$

au lieu de 1 gr. 500 que nous avions ajouté dans la liqueur; les non-tannins et l'acide gallique accompagnant le tannin n'ont donc exercé aucune influence sur le dosage de ce dernier.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons quelques exemples d'analyses effectuées par notre procédé.

	Tannin pur p. 100.
Tan. à l'éth. Sch.	84,60
— à l'éth. N° 1. B.	85,00
— à l'alc. FB	72,70
— aiguillé	46,00
Extr. de gall. Chine 30° JRG N° 1	44,10
— — N° 2	40,50
— — ép. GES 25°	29,70
— — —	30,10
Ext. de gall. décoloré DH 10°	11,80
— —	12,20
Ext. de sumac STE N° 1	28,12
— N° 2	26,70
Ext. de sumac MLMC N° 1	27,10
— N° 2	25,70
Galles de Chine N° 1	60,74
— N° 2	61,50
Galles de Chine N° 3	57,36
— N° 4	59,62
Galles de Corée N° 1	55,56
Galles du Japon N° 1	53,70
Galles Prune N° 1	69,15
Myrobolans	27,08
Sumac en feuilles FPB N° 1	19,50
— FPB N° 2	18,29
— KK et	15,04
— SF	16,69
— FV	11,64

Ce travail a été fait au laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et Bunand, teinturiers à Lyon.

SUCRES — AMIDON — GOMMES

Résultats des recherches sur les substances nécessaires à la betterave

Par M. Helbriegel

(*Deutsch. Zuck. ind.* 1893 *p.* 946).

La croissance d'une plante dépend de forces et de matières, dont l'action doit être combinée d'une façon convenable. Les causes principales qui influent sur la production sont la chaleur, la lumière, l'eau, l'oxygène, l'acide carbonique et quelques matières minérales. Le climat, l'atmosphère, ne peuvent être modifiés, mais nous pouvons agir sur la nature du sol, par la culture et l'engrais.

Le mode d'action de ces divers agents est réglé par la loi de Liebig, qui est la base de la science agricole.

Le rendement dépend en tous cas de la force ou de la substance dont le rapport d'intensité aux autres actions est le plus faible.

Pour utiliser cette loi, il faut déterminer l'influence propre de chacun des agents qui concourent à la production, c'est-à-dire comparer les rendements obtenus par le sol tel quel, et par ce sol complété à l'aide d'engrais.

La marche à suivre est très simple, au moins en théorie : On place d'abord la plante dans les conditions les plus favorables à son développement, puis dans une série de recherches particulières, on diminue progressivement les quantités de chaque aliment fourni d'abord, jusqu'à zéro. Si le rendement reste le même, c'est que la plante trouve encore dans le sol la quantité de cet aliment qui lui est nécessaire. Sinon, le point à partir duquel le rendement s'abaisse, fait connaitre la quantité minima d'engrais indispensable.

De telles recherches ne peuvent s'exécuter en plein champ, ni même dans de la terre, à cause de l'impossibilité où l'on est de se soustraire à des influences défavorables, et de maintenir pendant la durée de l'expérience le maximum d'utilité. On doit donc utiliser des sols artificiels, soit complètement stériles par eux-mêmes, soit débarrassés de toute matière nutritive par un traitement convenable ; il faut que dans ce sol, la plante reste saine et acquière son maximum de production.

On emploie des pots de grès de 80 c/m de hauteur, dont le fond est muni d'un drainage à air ; on y introduit ensuite un mélange de sable quartzeux avec 6 °/₀ de tourbe, puis à la surface une couche de 10 c/m de sable quartzeux. On arrose ce sol avec de l'eau distillée de manière à maintenir pendant toute la végétation un degré d'humidité moyen. La surface du pot n'est que 1/20 de mètre carré, alors qu'en culture, chaque betterave, à raison de 100,000 pieds à l'hectare, dispose de 1/10 de mètre carré. Les betteraves dans les pots sont donc, au point de vue de la surface, dans des conditions moins bonnes. Cette infériorité est d'ailleurs compensée par un éclairement plus intense.

Le sol artificiel de sable et de tourbe a été encore privé de tout élément assimilable par le lavage à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

Dans un tel sol, le développement de la betterave est impossible. On a donc employé une solution nutritive contenant à côté de quantités suffisantes de chaux, magnésie et acide sulfurique, les proportions suivantes d'aliments par tête de betterave.

2 gr. 94 Azote à l'état de nitrate.
2 gr. 84 PO^4H^3 soluble.
6 gr. 594 Potasse, combinée à l'acide phosphorique et au chlore.

On a pu ainsi obtenir des betteraves normales, saines, pesant de 625 à 750 grammes.

On a fait trois séries de recherches, sur l'azote, l'acide phosphorique et la potasse, en diminuant dans chaque série jusqu'à 0, la quantité ajoutée de l'un de ces éléments.

Les betteraves qui avaient reçu tous les éléments nutritifs ont eu une croissance normale de mai à octobre, et ont donné des racines saines et de belle apparence. Celles qui ont été privées d'un des éléments nutritifs ont eu un arrêt de croissance, et sont restées maladives jusqu'à la récolte en octobre.

Enfin, les racines qui ont reçu l'un des éléments en quantité insuffisante, ont eu aussi un arrêt de croissance, à partir du moment où l'on a cessé de leur fournir l'élément considéré.

Il y a cependant des différences entre les éléments azote, acide phosphorique et potasse. Les betteraves privées d'acide phosphorique s'anémient de suite à la germination; celles auxquelles manque l'azote, donnent une très faible production, et les plants privés de potasse fournissent une récolte assez forte.

L'explication de l'anomalie constatée pour la potasse est facile : il est en effet impossible de priver complètement les 30 kilogs de sol artificiel de toute trace de potasse, tandis qu'on n'y rencontrait plus d'azote ni d'acide phosphorique.

On a constaté aussi que les betteraves étaient beaucoup plus sensibles à une diminution d'azote, tandis que pour la potasse et l'acide phosphorique, on n'apercevait de différence visible à l'œil nu, que pour l'addition de très faibles quantités de ces éléments.

On peut déduire de là que la solution nutritive employée contenait, par rapport à l'azote, trop d'acide phosphorique et de potasse.

En considérant les betteraves ayant reçu la solution complète et celles dont la croissance n'était pas influencée par une légère diminution de potasse ou d'acide phosphorique, on obtient des racines ayant un poids moyen de 813 kilogrammes.

Les résultats de la diminution progressive d'un élément sont résumés dans le tableau suivant :

Azote.

Azote nitrique fourni.	Poids de la récolte fraîche.
2 gr. 940	813 grammes.
2 520	781 —
2 100	527 —
1 680	479 —
1 260	360 —
0 840	267 —
0 420	103 —
0 000	23 —

Acide phosphorique.

Acide phosphorique fourni.	Poids de la récolte fraîche.
2 gr. 84	802 grammes.
2 130	897 —
1 420	825 —
1 065	800 —
0 710	696 —
0 355	572 —
0 178	319 —
0 000	8 —

Potasse.

Potasse fournie.	Récolte fraîche.
6 gr. 594	809 grammes.
2 826	784 —
1 884	844 —
1 130	696 —
0 848	647 —
0 565	538 —
0 283	268 —
0 000	44 —

On peut déduire de ces résultats moyens, que pour obtenir une betterave saine de 800 grammes, il a fallu en 1892 des éléments assimilables représentant les poids suivants :

2 gr. 9 Azote.
1 gr. 2 Acide phosphorique.
1 gr. 7 Potasse.

Si l'on veut comparer ces résultats à ceux obtenus en pratique, il faut tenir compte des éléments contenus dans le sol. Si celui-ci manque surtout d'acide phosphorique, il est certain que l'engrais phosphaté paraîtra beaucoup plus actif que l'engrais azoté, et de même pour les autres éléments.

On a considéré également l'influence des divers éléments sur le taux de sucre, la matière sèche, le poids des feuilles et des racines.

Azote.

Azote fourni.	Matière sèche 0/0.	Sucre 0/0.	Rapport des feuilles à la mat. sèche.	Prop. d'azote dans la récolte.
2 gr. 94	20.2	13.9	25 %	81 %
2 52	19.5	13.2	23	78
2 100	20.8	13.7	28	78
1 68	20.6	13.6	28	70
1 26	22.6	15.6	28	69
0 84	23.5	16.2	24	68
0 42	22.4	14 8	28	36
0 000	24.1	?	27	11

Acide phosphorique.

Acide phosph. fourni.	Mat. sèche 0/0.	Sucre 0/0.	Rapport des feuilles à la mat. sèche	Acide phosph. dans la récolte.
—	—	—	—	—
2 gr. 840	20.2	13.9	25	64 °/₀
2 130	20.6	14.3	24	67
1 420	20.8	14.3	24	62
1 065	19.7	13.2	26	61
0 710	21.1	14.3	28	67
0 355	21.3	15.4	27	61
0 178	21.3	13.2	27	63
0 000	20.4	?	61	11

Potasse.

Potasse fournie.	Mat. sèche 0/0.	Sucre 0/0.	Rapport des feuilles à la mat. sèche.	Potasse dans la récolte.
—	—	—	—	—
6 gr. 594	20.2	13.9	25	86 °/₀
2 826	19.3	12.8	28	86
1 884	19.7	13.6	25	77
1 130	19.7	13.6	22	91
0 848	17.6	10.9	34	84
0 565	18.2	11.2	33	66
0 283	14.9	8.2	60	37
0 000	9.4	?	90	11

Les betteraves récoltées ne sont pas très riches en sucre, mais les tableaux montrent qu'elles contiennent beaucoup d'eau, ce qui doit être attribué à l'arrosage du sol maintenu constamment humide. — Cette humidité était nécessaire pour assurer la végétation des racines dans ces conditions artificielles.

Au point de vue de l'action relative de l'azote et de la potasse, on arrive aux résultats suivants :

Quand une betterave ne reçoit pas d'azote, ou n'en reçoit qu'une quantité insuffisante, le poids total de la plante diminue, ainsi que le nombre de feuilles ; en revanche, la proportion de matière sèche et de sucre reste constante, et le rapport du poids des feuilles à celui de la matière sèche s'élève un peu.

En cas de privation de potasse, la récolte diminue moins fortement, le nombre de feuilles reste à peu près le même, mais la proportion de matière sèche et de sucre subit un abaissement considérable.

D'ailleurs la comparaison des poids est frappante.

	Culture sans azote.	Culture sans potasse.
	—	—
Poids total	7 gr. 688	40 gr. 503
Poids des feuilles	2 070	36 344
Poids de la racine	5 618	4 159

Ainsi donc la betterave sans potasse élabore surtout des feuilles, et quoique le poids total de la plante soit 5 fois plus considérable qu'avec privation d azote, le poids de la racine est moindre, et son taux en sucre moindre au plus de 3 à 4 °/₀.

Ce résultat confirme encore la conclusion à laquelle Nobbe est arrivé il y a 25 ans : sans potasse, une plante ne peut former d'amidon.

Au point de vue pratique, les expériences ont montré que pour obtenir une betterave de 800 grammes, à 14 °/₀ de sucre, il fallait au moins 2 gr. 9 d'azote, 1.2 d'acide phosphorique, 1.7 de potasse à l'état assimilable.

En rapportant ces résultats à l'hectare, avec 100,000 betteraves, on voit donc qu'il faudrait :

290 kilogrammes d'azote, 120 kilogrammes acide phosphorique, 170 kilogrammes de potasse

Quantités représentées à peu près par :

1,800	kilogrammes	nitrate de soude.
600	—	superphosphate à 20 °/₀.
1,400	—	kaïnite.

Personne ne songera à appliquer cette formule, parce qu'il faut tenir largement compte des matières fertilisantes du sol, l'engrais ne devant être qu'un complément.

Or, l'analyse est actuellement incapable de déterminer les quantités de matières assimilables contenues dans le sol. Cela ne peut fournir qu'un maximum de ces quantités, les moyens d'attaque étant trop violents et sans aucun rapport avec l'action que peuvent exercer les plantes.

Il faut donc chercher quelque autre solution. Or, les expériences citées plus haut montrent que dans un sol privé de l'un des éléments, potasse, azote, acide phosphorique, ou

ne recevant ces éléments qu'en trop faibles quantités, la composition de la récolte totale, feuilles et racines, peut descendre jusqu'aux limites suivantes rapportées à la matière sèche :

Azote au-dessous de	0,9 °/₀.
Acide phosphorique	0,3 °/₀.
Potasse	0,4 °/₀.

Au contraire, avec une alimentation très riche, on peut obtenir des taux supérieurs à
2 °/₀ pour l'azote.
1 °/₀ — acide phosphorique.
3 °/₀ — potasse.

La composition des plantes récoltées sur un sol pourra donc nous fournir des indications sur les éléments qui manqueront au sol.

Considérons par exemple deux sols, donnant les résultats suivants :

	I.	II.
Récolte à l'hectare	300 qm	420 qm
Sucre °/₀	17 °/₀	14 °/₀
Azote °/₀ de la matière sèche (racine et feuilles)	0,8 °/₀	1,5 °/₀
Acide phosphorique	0,4 °/₀	0,6 °/₀
Potasse	1 °/₀	0,6 °/₀

On peut déduire de là que pour le premier sol, la potasse seule est en quantité convenable, et qu'une fumure azotée et phosphatée, surtout azotée, augmentera le rendement.

Pour le deuxième sol, au contraire, l'azote et l'acide phosphorique sont en quantités convenables, tandis qu'une fumure de potasse pourra avoir de l'action, soit par elle-même, soit en modifiant la nature du sol.

Les matières pectiques et le dosage des sucres dans la betterave

Par M. Weissberg

(*Bulletin de l'Association des chimistes*, 1892-1893, p. 840.)

Les méthodes directes en usage actuellement sont l'extraction alcoolique, la digestion alcoolique à chaud et à froid, la digestion aqueuse à chaud et à froid.

L'extraction alcoolique est regardée universellement comme la plus parfaite, et c'est elle qu'on emploie pour juger de l'exactitude des autres procédés ; mais elle est d'un emploi assez long et coûteux. Quant à la digestion alcoolique à chaud, elle est moins parfaite et donne aisément des résultats trop faibles, l'épuisement de la pulpe étant incomplet, si l'on ne surveille l'opération avec beaucoup de soin. On doit lui préférer la digestion alcoolique à froid de Stommer, à condition d'employer de la cossette passée au moulin Sackow et transformée en véritable crème, et d'utiliser de l'alcool pas trop concentré, à 85° par exemple.

La digestion aqueuse à froid de M. Pellet a fait ses preuves, et par la rapidité qu'elle permet, constitue un vrai procédé industriel. Elle exige une pulpe entièrement fixe, et il peut être nécessaire de faire de temps en temps un dosage de contrôle ; à cela sert ordinairement la digestion aqueuse à chaud. D'ailleurs cette méthode est actuellement la plus répandue en France.

M. Hersfeld rejette entièrement cette dernière méthode dans les termes suivants :

« La digestion aqueuse à chaud fournit ordinairement des résultats trop élevés parce » qu'elle donne lieu à la formation de combinaisons solubles entre les matières pectiques » de la betterave et le plomb, combinaisons qui devient fortement à droite et dont la préci- » pitation par le sous-acétate de plomb ne réussit pas en général. Les polarisations sont, » dans ces conditions, trop élevées, et la méthode doit être rejetée. »

M. Weisberg a fait en 1888 des expériences relatives aux matières pectiques, et il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les matières polarisantes qui restent dans la pulpe épuisée par l'alcool, et qui entrent en dissolution en chauffant cette pulpe avec de l'eau sont des matières pectiques ;

2° Les matières pectiques telles qu'elles entrent en solution aqueuse en chauffant la pulpe épuisée avec de l'eau, ou en chauffant la râpure fraîche dans la digestion aqueuse à chaud, se composent de pectine et de parapectine ;

3° En chauffant à haute température, et pendant un temps assez long la solution aqueuse de ces deux matières, la réaction, neutre au début, devient acide à mesure que l'on chauffe, et cette réaction acide provient de la formation d'acide malapectique lévogyre ;

4° La pectine et la parapectine dans l'analyse de la betterave par l'extraction alcoolique, restent dans la pulpe, puisqu'elles sont insolubles dans l'alcool.

En solution aqueuse, elles sont complètement précipitées par le sous-acétate de plomb, et elles ne sont pas solubles dans un excès de réactif.

A la suite de l'article de M. Herzfeld, M. Weisberg a fait quelques nouveaux essais à l'aide de composés pectiques préparés comme il suit : la pulpe épuisée par l'alcool a été traitée au bain-marie par l'eau additionnée de HCl à 1 p. 100. La solution a été précipitée par l'alcool ; elle contenait beaucoup de cendres et possédait une réaction acide ; c'est donc un dérivé de la pectine contenant sans doute de l'acide parapectique.

Une solution aqueuse de cette substance polarise fortement à droite ; en ajoutant du sous-acétate de plomb en excès, le filtrat ne polarise plus ; le dépôt plombique digéré à l'eau froide et filtré ne fournit aucune déviation.

Le dépôt plombique bouilli une demi-heure avec de l'eau se colore en jaune, mais le liquide contenant un peu de plomb ne polarise pas, même au titre de 400 millimètres.

Enfin 2 grammes de la matière ont été bouillis avec de l'eau pendant quatre heures ; on a refroidi, ajouté du sous-acétate en excès, complété à 100° et filtré ; le filtrat additionné d'une goutte d'acide acétique donne une déviation à gauche de — 0,5 dans le tube de 40 centimètres.

La formation parapectique, lévogyre, ne se produit donc qu'après une ébullition de plusieurs heures; on ne peut donc l'observer dans l'application régulière de la digestion aqueuse à chaud.

Pour confirmer encore ces résultats, on a fait le dosage du sucre sur une même pulpe par trois méthodes : extraction alcoolique, digestion aqueuse à chaud ordinaire, enfin digestion aqueuse à chaud, après avoir ajouté à la pulpe 20 centimètres cubes d'une solution concentrée de pectine et malapectine, et un excès de sous-acétate.

La digestion aqueuse à chaud a été opérée en chauffant une heure à 75°.

On a obtenu comme moyenne pour cent de sucre :

Digestion aqueuse à chaud	14.42
Extraction alcoolique	14.40
Digestion aqueuse à chaud avec addition de matières pectiques.	14.35

On peut donc continuer à considérer la digestion aqueuse à chaud comme une méthode aussi exacte que l'extraction alcoolique.

Les Analyses de Betteraves en Belgique

(*Sucrerie Belge*, 1893, p. 85)

A la suite d'écarts considérables relevés entre les dosages de certaines Stations agronomiques belges et ceux des chimistes de sucrerie, écarts qui ont été mis en lumière par M. Le Docte, le ministre de l'agriculture de Belgique avait nommé une commission chargée de fixer les conditions de l'analyse de la betterave à sucre, ces conditions devant être obligatoires pour tous les chimistes. Voici les conclusions adoptées par cette commission :

I. *Analyse des betteraves.* — 1° Elle condamne, lorsqu'il s'agit d'analyses de contrôle, l'emploi des méthodes d'analyse du jus, soit par densité, soit par polarisation.

Cependant, ceux qui continueraient à opérer sur le jus doivent observer les précautions suivantes : la râpe doit être de taille moyenne et ne pas être mouillée d'eau au moment de l'emploi ; la presse sera aussi puissante que possible ; le jus reposera environ 1/2 heure avant la prise de densité, de façon à le débarrasser complètement de bulles d'air.

On tiendra compte pour la polarisation du volume de précipité plombique, environ 1 cc. par 100 cc. de jus.

La densité du sous-acétate doit correspondre à 30°Bé.

Les ballons jaugés doivent être vérifiés.

On recommande d'employer comme coefficient de jus le nombre 94, bien qu'il soit variable ; on devrait, pour bien faire, le déterminer pour chaque analyse ; mais cela reviendrait alors à faire l'analyse sur la pulpe.

2° *L'extraction alcoolique* est la méthode scientifique par excellence pour le dosage du sucre dans la betterave; mais sa complication et son prix de revient élevé ne permettent guère de l'employer que comme contrôle de temps à autre.

3° *La digestion alcoolique* moins précise, mais cependant d'une exactitude suffisante, peut être employée au dosage du sucre ;

4° *La digestion aqueuse à chaud* est recommandée comme la plus simple et comme suffisamment précise, surtout dans le cas où l'analyse est contradictoire.

On procède de la façon suivante : la râpe peut être quelconque, mais si elle est conique, il faut lui présenter la betterave successivement par le grand et par le petit diamètre.

La pulpe débarrassée de semelle est mélangée rapidement, puis enfermée dans un réci-

pient clos. On pèse le double poids normal, et on l'introduit par un jet d'eau dans un ballon de 201 cc. ; on ajoute de l'eau jusqu'aux trois quarts du volume au moins et 10 cc. sous-acétate de plomb à 30°Bé ; on abat la mousse par quelques gouttes d'alcool ou d'éther ; on chauffe 1/2 heure à 80-85°, température prise dans le bain-marie ; pendant le chauffage, on agite à diverses reprises par un mouvement de rotation horizontale et on met de l'eau, à peu près jusqu'à la marque avant de terminer. On refroidit, on emplit jusqu'à la marque, on agite et on filtre ; on polarise après addition de 1 ou 2 gouttes d'acide acétique.

5° *La digestion aqueuse à froid* exige des précautions un peu délicates, mais celles-ci une fois remplies, elle donne des résultats exacts. On considère qu'actuellement elle est inférieure comme garantie d'exactitude à la digestion aqueuse à chaud. Il faut, en tous cas, suivre rigoureusement les indications suivantes :

On se sert de la râpe conique, taille Keil, en présentant les betteraves successivement par le grand et le petit diamètre ; la pulpe mélangée et débarrassée de semelle est enfermée dans un récipient clos. On pèse le poids normal; pour un ballon de 201 cc.,on ajoute de l'eau et 5 cc. de sous-acétate de plomb. On laisse digérer 1/4 d'heure au moins, en agitant souvent par un mouvement de rotation horizontale et en abattant chaque fois les mousses avec un peu d'éther.

Quand l'air est dégagé, on remplit au trait, on agite, on filtre, et on polarise au tube de 40 centimètres, après addition de 1 ou 2 gouttes d'acide acétique.

II. *Echantillonnage des betteraves.* — Il est essentiel que les betteraves destinées à l'analyse représentent autant que possible la composition moyenne du lot. Les betteraves qui ont servi à la détermination de la tare, prélevées sans choix à la main ou à la fourche, représentent en général assez bien la composition moyenne d'un chargement de racines.

La commission recommande donc de se servir, partout où cela est possible, de ces betteraves pour la constitution des échantillons à remettre aux chimistes.

Les lots seront formés d'environ dix à quinze betteraves entières, bien égouttées, mais non séchées.

Pour arriver à un échantillonnage convenable, on conseille le procédé suivant :

On divise toutes les betteraves provenant de la manne qui a servi à établir la tare, en trois lots ; à cet effet, on prend d'abord les trois racines les plus volumineuses que l'on dépose verticalement de haut en bas ; les trois racines devant former le second rang dans une direction parallèle au premier, sont, à leur tour, choisies dans la masse restante par ordre de grosseur, mais disposées de bas en haut, suivant leur dimension, de manière à arriver à une juste compensation dans le poids moyen. On procède de la même façon pour les autres rangs à former, jusqu'à ce que toutes les racines contenues dans la manne de la tare aient trouvé à se loger.

La première rangée du dessus constituera le premier lot de betteraves, la 2e rangée, le second lot, la 3e le troisième lot.

III. *Chimistes chargés de faire les analyses.* — Ces échantillons sont adressés en même temps et par express à trois chimistes ; l'un est choisi par le cultivateur, le 2e par le fabricant, et le 3e désigné par le sort, sur une liste de chimistes départageurs. Ces derniers sont nommés par la Société des fabricants de sucre et le Conseil supérieur de l'Agriculture, à raison de 15 pour chaque institution.

Ces départageurs seront choisis parmi les chimistes publics possédant un diplôme qui indique les capacités *ad hoc*.

IV. *Calcul des analyses.* — L'analyse du départageur est de nul effet quand l'écart entre les deux autres ne dépasse pas 1/2 degré ; la moyenne de ces deux analyses constitue alors le titrage. Si l'écart est supérieur à 1/2 degré, le titrage est fixé par la moyenne des deux analyses qui se rapprochent la plus entre elles, et en cas d'écarts égaux, par la moyenne des trois analyses.

V. *Règles pour les analyses.* — Les chimistes feront déposer dans un endroit frais, aussitôt qu'elles arriveront, les betteraves destinées à l'analyse ; ils devront analyser les betteraves telles qu'elles arriveront au laboratoire, et se garderont notamment d'enlever quoique ce soit au collet.

Les chimistes ne tiendront aucun compte, pour la détermination de la richesse, des différences qui pourraient être constatées entre le poids au départ et le poids à l'arrivée des échantillons.

VI. *Bulletin d'analyse.* — Il devra être adressé obligatoirement aux intéressés, dans l'après-dîner du deuxième jour qui suit la date de l'expédition (dimanches et fêtes légales décomptés).

Chaque fois qu'une des parties le demandera par écrit, le bulletin d'analyse devra mentionner, outre la teneur en sucre, la densité du jus et les quotients salins et de pureté.

Sur les pertes indéterminées dans la fabrication des sucres de betteraves, notamment à la diffusion, par M. H. Claassen

(*Sucrerie Belge*, 22e année, p. 42. — *Koresp. Bl. der Ver. Akademick gebild. Zuck. teckniker*, 1893.)

On appelle pertes indéterminées la différence qui existe entre la quantité de sucre entrée en fabrique par les betteraves (constatée par la polarisation), et la somme du sucre obtenu sous forme de masse cuite et de celui constaté par les déchets de fabrication.

Ces pertes inconnues peuvent être dues à quatre causes différentes :

1° Détermination inexacte du poids des betteraves, des produits obtenus, et des déchets ;

2° Polorisation inexacte de ces matières ;

(a) Par suite de prise inexacte des échantillons ;

(b) Par suite de méthodes d'analyse fautives ;

3° Destruction de sucre pendant la fabrication ;

4° Destruction d'autres matières polarisantes ou leur transformation en matières optiquement inactives.

Les causes 1 et 2 sont des pertes apparentes ; la cause 3 est indéterminable ; la cause 4 produit des pertes indéterminables dues à la polarisation.

A. — Pertes apparentes

1. *Détermination inexacte des poids.* — La pesée des betteraves peut être faite à 0,15 °/o près, en employant les précautions que prennent les employés des Contributions.

Pour la masse cuite, la pesée directe est impossible, quand on se sert de grands malaxeurs ou de la cristallisation en mouvement; il faut la remplacer par la pesée du sucre produit et de la masse cuite 2e jet. Le poids du sucre s'obtient aisément, et pour la masse cuite, le poids peut être fourni par une évaluation de volume. L'erreur ne dépasse guère 0,01 à 0,02 °/o de la betterave.

Pour les pulpes épuisées et les eaux de vidange, il vaut mieux doser le sucre dans la pulpe pressée et dans l'eau, et mesurer le poids de la première et le volume de la seconde.

Le poids des écumes se fait facilement, et même quand les tourteaux sont humides, l'erreur ne dépasse pas 1 à 1,5°/o.

La quantité d'eau sortant des condenseurs s'évalue le mieux à l'aide d'une formule :

$$\frac{B\,(606,5 + 0,305\ t_b t_h)}{t_h t_k}$$

B t_b étant la température de la vapeur à condenser, et t_h t_k celles de l'eau injectée et de l'eau de vidange.

B est le poids de vapeur à condenser que l'on peut déduire du poids et de la densité du jus.

Les eaux de condensation ne contenant que 10 à 20g de sucre par mètre cube, l'erreur commise ne peut être considérable.

D'après cela, on peut déterminer les poids de betteraves, de déchets et de produits, de telle façon que les pertes indéterminables ne dépassent pas 0,05 à 0,10 °/o.

2. *Prise d'échantillons inexacte ou méthodes d'analyses défectueuses.* — Pour les betteraves, il vaut mieux prendre un échantillon de cossettes sortant du coupe-racines. On peut le conserver 3 heures, si les betteraves sont saines ; si les racines sont gelées ou pourries, il faut faire de suite l'analyse.

La meilleure méthode est l'extraction alcoolique ; mais elle donne des chiffres un peu trop élevés, parce que le pouvoir rotatoire du sucre est un peu plus élevé en solution alcoolique ; l'erreur varie de 0,05 à 0,10 °/o suivant qu'on emploie de l'alcool à 96°, ou de l'alcool absolu.

Il convient, pour contrôle, d'analyser de temps en temps les betteraves par digestion.

Pour les eaux de vidange, on recueille chaque 30 à 60 minutes un échantillon de 4 à 5 litres qu'on évapore à 100°, après addition d'un peu de soude, et on polarise.

La prise d'échantillons de la masse cuite est délicate : il faudrait prendre au moins 10 échantillons de chaque cuite ; encore est-elle plus sèche autour des serpentins, et on a souvent une tendance à prendre involontairement des échantillons trop beaux.

Il vaut donc mieux analyser le sucre turbiné et la masse cuite 2e jet, dont on peut prendre aisément un échantillon moyen.

Toutes ces erreurs réunies atteignent au maximum 0,3 à 0,4 °/o de la betterave, mais ordinairement elles ne dépassent pas 0,2 °/o.

B. — PERTES INDÉTERMINÉES

M. Claassen a donné antérieurement les résultats de fabrication de 12 fabriques allemandes (*Deustch Zuckind*, 93, p. 1053).

Campagnes	Sucre dans Betteraves	Sucre dans les produits	Sucre de la mélasse	Pertes
91-92	14.90	11 88	1.57	1.45
90-91	14.07	11.14	1 58	1.35
»	13.21	10.25	1.62	1.34
88-89	13.49	11.21	1.28	1.00
91-92	13.44	10.55	1.57	1.32
91-92	15.97	13.23	1.53	1.21
»	12.73	10.63	1.02	1.08
»	13.50	11.21	1.19	1.16
88-89	12.12	9.74	1.44	0.94
91-92	14.07	12.49	1.01	0.57
id.	12.88	11 20	1.21	0.47
id.	12.84	11.09	1.36	0.39

Les pertes sont donc en moyenne de 1 °/₀ et même davantage. Comme les pertes connues oscillent entre 0,4 et 0,6 °/₀ de la betterave, les pertes inconnues atteignent 0,5 °/₀.

Nous avons retrouvé une perte apparente de 0,10 environ, il reste une perte supplémentaire due à une destruction du sucre ou à des erreurs de polarisation, sans qu'il soit possible de discerner entre ces deux catégories.

Pertes indéterminables à la diffusion. — M. A. Herzfeld (*Vereins Zeitschrift*, 91, p. 295) déclare qu'il n'a pas observé de pertes, tandis que M. Bodenbender (*Ver. Zeitsch.*, 1886, p. 258) en constate 1 à 1,5 °/₀. Devant ces contradictions, M. Claassen a fait une série d'essais.

On a retiré par 100 kilog. de betteraves à 12.48 °/₀ de sucre. 125ᵏ. 2 de jus contenant 9,17 °/₀ de sucre et 0,21 °/₀ d'inverti.

Les pulpes épuisées, supposées 80 °/₀, contenaient 0,45 °/₀ de sucre, et l'eau de vidange, supposée 11 °/₀, 0,16 °/₀ de sucre.

Sucre de la betterave		12 48 °/₀
125ᵏ2 jus a 9,17 °/₀ = 11.48 °/₀ 80 de pulpes à 0.45 = 0,36 110 eaux de lavage à 0,16 = 0,18	total............	12.02 °/₀
	Pertes indéterminées...............	0,46 °/₀
Sucre inverti de la betterave................................		0,16 °/₀
Dans le jus °/₀ de betteraves		0,26 °/₀
	Augmentation....................	0,10 °/₀

2° essai (travail d'une semaine entière).

Sucre de la betterave		12,27 °/₀
121ᵏ.7 jus à 9, 04 = 11 °/₀ Pertes dans les déchets = 0,57	total..........	11,57 °/₀
	Pertes indéterminées..............	0,70 °/₀
Sucre inverti de la betterave..................................		0,13 °/₀
Dans le jus °/₀ de la betterave.................................		0,25 °/₀
	Augmentation....................	0,12 °/₀

On a constaté, d'ailleurs, que les pertes indéterminées ne sont pas plus grandes à la fin de la semaine qu'au début, de sorte qu'on ne peut faire intervenir une fermentation du jus.

Au contraire, en épuisant simplement les cossettes à l eau chaude et traitements à 70-80° sans faire d'épuisement continu, on n'a eu aucune perte indéterminée, le sucre inverti augmentant cependant d'une quantité à peu près identique à 0,09 °/₀.

Comme la destruction de sucre doit donner de l'inverti, on peut conclure de là que les pertes inconnues constatées au travail ordinaire de la diffusion, sauf les 0,10 °/₀ déterminés comme sucre inverti, doivent être des pertes de polarisation, provenant surtout de l'analyse des betteraves.

C. — PERTES INDÉTERMINÉES A PARTIR DE LA DIFFUSION

L'examen de la fabrication d'une même usine pendant 3 campagnes, montre que les pertes indéterminées à la diffusion sont assez régulières, 0,50 à 0,60 °/₀, tandis qu'après la diffusion, elles sont très faibles, 0.11 à 0,12 °/₀ ; elles ne s'élèvent que quand on travaille des betteraves peu mûres et peuvent atteindre alors 0.50 °/₀.

1. *Pertes indéterminées pendant l'épuration des jus.* — Une inversion est déjà possible pendant le réchauffage des jus de diffusion, puis dans les dépulpeurs et les appareils destinés à l'élimination de l'albumine.

Quand on travaille vite et qu'on a pas trop de réchauffeurs, ces pertes sont peu sensibles ; il en est de même à la carbonatation, parce que la chaux ne détruit de sucre que si la température est élevée ; mais la chaux peut précipiter des matières dextrogyres, ce qui conduit à une perte apparente.

Il est facile de déterminer par des essais, si de telles substances existent. On introduit 50cc de jus dans un ballon de 100cc que l'on complète avec de l'eau et du sous-acétate de plomb, on filtre et on polarise.

D'autre part, on introduit 50g du même jus dans une capsule de porcelaine, on chauffe à 90° et on ajoute 0,5 à 1 °/₀ de chaux en lait ; on sature à CO^2 jusqu'à décoloration à la phénolphtaléine ; on fait passer le jus dans un ballon de 100cc, on neutralise à l'acide acétique, on achève de remplir avec du sous-acétate et de l'eau, et on polarise. Pour tenir compte du volume plus considérable du précipité, on défalque 0,05 °/₀ de la polarisation.

De nombreux essais exécutés de cette manière ont montré que la différence de polarisation, entre le jus carbonaté et le jus primitif était presque nulle, atteignant rarement 0,10 °/₀.

Il n'y a donc pas de pertes sensibles à la carbonatation.

2. *Pertes indéterminées à l'évaporation et à la cuite.* — D'après M. Claassen, on n'a pas encore de détermination certaine, au moins en fabrication ; il n'attribue de valeur qu'aux recherches de laboratoire de M. Herzfeld.

D. — PERTES INDÉTERMINÉES A L'ÉVAPORATION

Comme les surfaces de chauffe, surtout celles des premières caisses d'un appareil à évaporer, ont une température qui ne dépasse que de quelques degrés celle des jus bouillants, il ne peut y avoir de surchauffe, mais seulement destruction de sucre par suite de la température élevée du jus bouillant.

Supposons qu'une fabrique travaille à quadruple effet, en chauffant avec de la vapeur de retour à 0°7 de pression (1 kil. 7 de tension) et un vide de 0m60 dans la dernière caisse. Soient, de plus, les jus dans les caisses maintenus à une hauteur de 0m50 à l'état de repos. Enfin, admettons que les quatre caisses aient la même surface de chauffe, soit 200 m. q., et contiennent en pleine marche chacune 2,000 à 2,500 litres de jus. Nous supposerons, pour les températures d'ébullition, 112° dans la 1re caisse, 106° dans la 2e, 96° dans la 3e et 65° dans la 4e. On évapore 30 kilog. par mètre cube, soit 6,000 kilog. dans chaque caisse, et on retire de la dernière caisse 4,800 litres de jus concentré par heure. On évapore donc par minute 100 litres dans chaque caisse, et on retire 80 litres de jus concentré.

On peut déduire de ces nombres, à l'aide du tableau d'Herzfeld, les pertes de sucre pendant l'évaporation, le jus séjournant 6m6 dans la 1re caisse, 8m9 dans la 2e, 13m9 dans la 3e et 31m3 dans la 4e.

	Température.	Sucre décomposé 0/0 par heure.	Sucre décomposé 0/0.
1re Caisse.	112°	0,17	0,019
2e —	106°	0,14	0,021
3e —	96°	0,10	0,023
4e —	65°	0,02 (?)	0,010
		Total...	0,073

En admettant que les jus faibles contiennent 10 0/0 de sucre et que l'on tire 130 de jus faible pour 100 kilog. de betteraves, cela ferait une perte à l'évaporation de 0,0095 0/0 pour 100 kilog. de betteraves.

Ce sont là des chiffres insignifiants.

E. — PERTES INDÉTERMINÉES A LA CUITE

Si les jus concentrés sont de très bonne qualité, la masse cuite reste assez mobile pour qu'il n'y ait pas de surchauffe ; la perte à la cuite dans ces conditions ne dépasse pas quelques centièmes pour 100 kilog. de betteraves.

Mais si les jus cuisent difficilement, il peut se faire que le mouvement de la masse s'arrête, et les parties adhérentes aux surfaces de chauffe s'altèrent fortement. La perte peut atteindre alors plusieurs dixièmes pour 100 kilog. de racines.

Il peut y avoir aussi des pertes dans les réservoirs à jus, si ceux-ci sont maintenus à une température élevée.

En résumé, on ne rencontre de pertes notables qu'à la diffusion et quelquefois à la cuite.

Observation sur le procédé Soxhlet, par M. E.-O. von Lippmann

(*Chem. Zeit.*, XVII, 1195)

On a cru d'abord que le procédé Soxhlet, annoncé « sans l'emploi du noir animal », permettrait d'obtenir du raffiné à partir du sucre brut. En réalité, il ne s'applique qu'aux sucres déjà blancs, et pour obtenir des raffinés de 1er choix.

Le procédé donne des sirops aussi brillants qu'avec le noir animal, et l'on n'a plus de perte par le noir et par les eaux de lavage ; enfin, le prix de revient du raffinage est beaucoup diminué. Le point le plus important, c'est que le travail se fait entièrement à froid, ce qui permet d'éviter des pertes considérables dues à la destruction du sucre par l'action de la chaleur en milieu alcalin.

Contribution à la détermination de l'inconnu dans les Sucres

Par **MM. Felcman et Herles.**

(*Zeitsch. für Zuckerind. in Bohmen*, XVIII, p. 16)

Si l'on compare la quantité de sucre contenue dans les betteraves et, celle qui existe dans les produits fabriqués et dans les melasses, on trouve toujours une différence notable. Une partie de cette perte se retrouve, par l'épuisement incomplet de cossettes à la diffusion, par les ecumes de défécation, etc , mais un déficit subsiste. Il doit être attribué d'une part aux pertes par entraînement, d'autre part. à la décomposition subie par le jus pendant sa concentration.

La grandeur de cette perte par décomposition varie suivant diverses circonstances : la température dans les corps du triple effet. la densité et la composition du jus, l'emploi de l acide sulfureux dans le traitement.

Pour arriver à des résultats précis, il faut opérer sur des échantillons pris avant et après la concentration, avant et après la cuite, et comparer le sucre à un élément qui ne change pas pendant la fabrication, et qui se retrouve intégralement dans la masse cuite. La comparaison des rapports existant entre le sucre et cet élément aux diverses phases, permettra évidemment d'apprécier la proportion de sucre disparue.

On ne peut songer ni à la matière sèche, ni aux cendres, à cause des précipitations qui se produisent pendant la cuite. Breton a indiqué la potasse, mais le dosage de cette substance est trop compliqué pour qu'on puisse fonder sur lui une méthode industrielle.

Les cendres solubles sont composées principalement d'alcalis, leur quantité reste constante, et peut servir de terme de comparaison.

On procède alors de la manière suivante : On prend un échantillon du jus, 6 heures après un échantillon du jus concentré, et 12 heures après, de la masse cuite. Pour avoir des résultats moyens, il convient de réunir les échantillons prélevés pendant une semaine, par exemple, et de faire une seule série d'analyses sur leur mélange bien intime. Il faut avoir la précaution dans ce cas, d'ajouter aux prises de jus dilué un peu de chloroforme pur, pour assurer sa conservation intégrale. On peut, au moment de l'analyse, chasser le chloroforme, pour éviter toute dilution du jus, qui changerait le rapport entre le sucre et les alcalis.

Le sucre est dosé dans chaque échantillon au polarimètre à la méthode ordinaire.

Cendres solubles. — On pèse dans une capsule de platine 25 à 30 grammes de jus arrivant au triple effet, ou 7-10 grammes de jus concentré, ou 3 à 5 grammes de masse cuite. On concentre d'abord les jus à sirop, puis on ajoute à la matière de l'acide sulfurique, suivant le procédé ordinaire. On pèse les cendres sulfuriques, et à l'aide d'une pissette à eau chaude, on les fait passer dans un becherglas.— A l'aide d'oxalate d'ammoniaque et d'ammoniaque, on précipite la silice, l alumine, l'oxyde de fer et la chaux, on jette sur un filtre, et on lave le résidu à l'eau chaude. Le liquide filtré contient les sulfates alcalins et le sulfate de magnésie ; ce dernier corps n'existe d'ailleurs qu'en petite quantité dans les jus, et il reste inaltéré dans les masses cuites.

Le filtre et son contenu sont humectés d'acide sulfurique et calcinés dans un creuset de platine. Le poids du résidu déduit de celui des cendres sulfuriques totales donne le poids des cendres sulfatées solubles. — On calcule ces dernières en °/₀ du jus ou de la masse cuite, et l'on en déduit le rapport entre le sucre et 1 partie de cendres solubles.

Par exemple :

Jus avant concentration. — Polarisation : 10,5 °/₀ ; cendres solubles, 0,31 °/₀ ; à 1 partie de cendres solubles correspondent 33,87 parties de sucre.

Jus concentré. — Polarisation : 46,3 °/₀ ; cendres solubles, 1,38 °/₀ ; à 1 partie de cendres solubles répond 33,55 de sucre.

Masse cuite. — Pol. = 87,5 °/₀ ; cendres solubles 2,67 °/₀ ; à 1 partie de cendres solubles répond, 32,77 de sucre.

Il résulte de ces chiffres que, pendant la concentration, il a disparu 33,87—33,55 ou 0,32 °/₀ de sucre, soit 0,94 °/₀ du sucre contenu dans le jus.

Et si l'on suppose que la betterave ait fourni 12,3 °/₀ de sucre, cela représente une perte de 0,11 °/₀ du sucre de la betterave.

De même pendant la cuite, il se sera détruit 33,55 — 32,77 = 0,78 °/₀ de sucre, c'est-à-dire 23 °/₀ du sucre contenu dans le jus concentré, et 0,28 °/₀ du sucre de la betterave.

La perte totale due à la concentration et à la cuite sera donc 0,11 + 0,28, soit 0,39 °/₀.

Ce procédé permettra de connaître constamment la perte subie pendant la fabrication et de contrôler celle-ci.

Dosage général de l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque, par M. H. Pellet

(*Bull. de l'Ass. des Chimistes*, 11, p. 152)

L'emploi du molybdate d'ammoniaque pour la séparation de l'acide phosphorique a été indiqué par Sonnenschein vers 1850, mais la composition du précipité phospho-molybdique est loin d'être constante ; elle est modifiée par la présence du fer et de l'alumine, de sorte qu'il est impossible de peser le phosphomolybdate, pour passer ensuite à la richesse en acide phosphorique. Cependant, quand on opère la réaction à 40°, en l'absence du fer et de l'alumine, on peut obtenir un phosphomolybdate défini, ayant comme composition

P^2O^5, 24 MoO^3 3 $(AzH^4)^2$ O + $3H^2O$ et contenant 3.73 0/0 de P^2O^5.

M. A. Carnot conseille, comme méthode de dosage, une double précipitation. On opère une première fois à 100°, en présence de nitrate d'ammoniaque et avec un grand excès de liqueur molybdique. Le précipité est ensuite jeté sur un filtre, lavé à l'eau contenant 5 0/0 de solution molybdique, puis redissous dans l'ammoniaque, et la solution ammoniacale précipitée à 40° par l'acide nitrique. Le phosphomolybdate obtenu de cette manière, a la composition constante indiquée plus haut ; on le sèche à 100° et on le pèse ; le poids multiplié par 0,0373 fournit la quantité d'acide phosphorique.

Cette double précipitation était nécessaire, parce que, vers 100°, la liqueur molybdique laisse déposer de l'acide molybdique, qui augmenterait le poids de phosphomolybdate.

M. Pellet a remarqué qu'en présence du citrate d'ammoniaque, cette précipitation à 100° ne se produisait pas, tandis que la totalité de l'acide phosphorique se séparait à l'état de phosphomolybdate de composition toujours constante.

On emploie les liqueurs suivantes :

Citrate d'ammoniaque (formule Petermann) :

500 grammes d'acide citrique sont dissous dans l'ammoniaque concentrée (d = 0,92) jusqu'à réaction neutre ; on amène le liquide à avoir une densité de 1,09 à 15°, on ajoute par litre 50 c. c. d'ammoniaque (d = 0,92).

Liqueur molybdique :
- Acide molybdique, 50 grammes.
- Ammoniaque d = 0,96, 225 grammes.
- Acide nitrique d = 1.2, 625 grammes.

Compléter à un litre avec de l'eau, laisser déposer quarante-huit heures à 40°, et filtrer : une telle liqueur ne laisse rien précipiter quand on la chauffe à 100° avec du citrate d'ammoniaque.

Pratique du dosage. — On emploie une quantité de matière répondant au plus à 0 gr. 1 d'acide phosphorique et dissoute dans 50 ou 100 c. c. de liquide acidulé par l'acide nitrique ; on ajoute 100 c. c. de liqueur molybdique, 30 c. c. de citrate d'ammoniaque, 6 c. c. d'acide nitrique et on complète à 250 c. c.

On met au bain-marie bouillant pendant une demi-heure au moins.

On prépare deux filtres, l'un, dont la pointe a été coupée, se place à l'extérieur de l'autre. On dessèche les deux filtres ensemble à 100° et on tare l'un au moyen de l'autre.

Le précipité de phosphomolybdate est jeté sur le filtre complet, lavé avec 250 c. c. de liquide en tout ; pour les 150 ou 200 premiers centimètres cubes, on emploie de l'eau à 1 0/0 d'acide nitrique, mais on doit terminer par l'eau pure, pour avoir des filtres moins cassants.

On sèche le précipité et les deux filtres à 100° dans l'étuve à eau jusqu'à poids constant : il faut peser immédiatement après refroidissement, parce que le précipité est hygroscopique et absorbe environ 1 0/0 d'eau.

Il est nécessaire de laver le précipité toujours avec la même quantité de liquide, et d'employer avant la précipitation aussi le même volume, à cause de la solubilité du phosphomolybdate. Les essais de MM. Crispo et Nyssens ont montré que 1 litre d'eau dissolvait environ 0 gr. 05 de ce sel ; si donc on opère comme il a été dit, la quantité dissoute sera de 0 gr. 025, qu'il faudra ajouter au poids trouvé.

M. Pellet cite quelques dosages de contrôle :

	1.	2.	
Perte directe du pyrophosphate magnésien	7.20	12.25	P^2O^5
— phosphomolybdate	7.20	12.31	id.
— pyrophosphate provenant du phosphomolybdate	7.16	12.26	

NOTICES DIVERSES

Action de la lumière sur le phénol

Par **M. Arthur Richardson**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, mai 1893)

Dans l'intéressante notice publiée par MM. Kohn et Fryer (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1893, p. 107), les auteurs ont appelé l'attention sur la similitude qui existe entre les produits colorés que l'on obtient par l'action de l'air humide et de la lumière solaire sur le phénol, et ceux que l'on obtient par l'action de l'eau oxygénée sur le même corps. Toutefois, en l'absence d'aucune preuve directe permettant d'établir qu'il se forme réellement du peroxyde d'hydrogène pendant l'exposition à l'air, MM. Kohn et Fryer se sont abstenus sagement de formuler aucune théorie basée sur cette supposition.

Depuis deux années, j'ai eu l'occasion d'étudier l'action de la lumière sur un grand nombre de composés organiques, mon étude ayant précisément pour objet de rechercher jusqu'à quel point il y a formation de peroxyde d'hydrogène, lorsqu'on expose ces substances à l'air.

Le phénol est un des corps que j'ai étudiés plus particulièrement ; aussi ai-je pensé qu'il pouvait être intéressant de présenter ici les résultats de cette étude.

Pour déceler les traces de peroxyde d'hydrogène qui pouvaient prendre naissance pendant l'exposition à la lumière, je me suis servi tout d'abord de l'acide titanique. Ce réactif, qui donne avec l'eau oxygénée une coloration jaune foncé, est extrêmement sensible ; il a de plus l'avantage de n'avoir aucune action sur les autres substances oxydantes telles que l'ozone, les oxydes de l'azote, etc.

D'autre part, Lévy (*Annales de chimie*, avril 1892), a montré que les dissolutions de phénol et de quelques autres composés organiques dans l'acide sulfurique donnent avec l'acide titanique une coloration rouge intense ; si l'on étend d'eau, la matière colorante est décomposée. J'ai trouvé qu'en pratique cette réaction n'altère en rien la recherche du peroxyde d'hydrogène par l'acide titanique, puisque les dissolutions d'acide titanique (préparées au moyen d'acide sulfurique dilué) ne donnent pas trace de coloration jaune avec le phénol lorsque ce dernier n'a pas été exposé à la lumière. Du reste, toutes les fois que j'ai déterminé par ce procédé la présence de peroxyde d'hydrogène, mes résultats ont été vérifiés par des essais à l'iodure de potassium et à l'acide chromique.

Dans les premières expériences, je me suis servi de phénol commercialement pur ; j'ai opéré sur 5 grammes de cristaux fondus et dissous dans 100 cc. d'eau. La dissolution était versée dans une fiole plate en verre blanc placée dans une position oblique telle que la surface du liquide, soumise à l'action de la lumière et de l'oxygène, fût maximum Le goulot du flacon était recouvert d'un capuchon formé d'une feuille d'étain. Plus tard, j'ai augmenté l'action de la lumière, en plaçant derrière le flacon un miroir argenté.

Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus :

Avant exposition à la lumière, le phénol ne donnait aucune réaction avec l'acide titanique.

L'exposition a commencé le 8 octobre 1891.

14 octobre 1891. — Essai à l'acide titanique : Aucune réaction.

20 novembre 1891. — Essai à l'acide titanique : Coloration jaune très légère, mais déjà nette.

15 mars 1893. — Essai à l'acide titanique : Quelques gouttes de la solution étendues à 50 cc. ont donné avec le réactif une coloration jaune intense.

A partir de ce moment, la solution a pris une teinte brun foncé et j'ai constaté la présence de flocons bruns adhérant très fortement aux parois du flacon. Le 20 mars, après avoir pris connaissance de la note de MM. Kohn et Fryer, je fis de nouveaux essais pour déterminer la présence du peroxyde d'hydrogène dans ma solution.

1° Une portion du liquide fut additionnée d'iodure de potassium ; l'iode mis en liberté colorait très nettement en bleu le papier amidonné.

2° Une autre portion du liquide fut agitée avec de l'éther pur ; l'éther absorba immédiatement la substance brune, et la solution sous-jacente devint parfaitement incolore. Après addition de quelques gouttes d'acide chromique, le liquide fut agité de nouveau ; l'éther qui se sépara en quelques secondes était coloré en bleu intense, tandis que la solution chromique conservait sa couleur jaune originale.

Ces essais semblent prouver d'une façon concluante que le liquide contenait du peroxyde d'hydrogène. L'éther que j'ai employé dans ces expériences avait été préalablement essayé

au point de vue du peroxyde d'hydrogène ; il n'avait donné aucune réaction, ni avec l'acide titanique, ni avec l'acide chromique. Ces résultats ont, du reste, été confirmés ultérieurement par de nouvelles expériences.

Un échantillon du produit connu dans le commerce sous le nom de « phénol pur absolu » absolument blanc et parfaitement cristallisé, a été exposé dans des tubes à boules bouchés au moyen de tampons d'ouate pure. L'exposition a duré du 22 mars au 25 mars 1893. Pendant ces trois jours, l'éclat du soleil fut intense, et le ciel absolument pur. Les tubes étaient adossés comme précédemment à des miroirs argentés. Voici dans quelles conditions ont été faites les expériences et quels résultats j'ai obtenus :

1) Cinq centimètres cubes de phénol fondu additionnés de 1 cc. d'eau. Après exposition, les cristaux présentaient une coloration brun foncé. Ils ont été traités par l'eau, puis une portion du liquide a été essayée à l'acide titanique ; j'ai obtenu une coloration jaune foncé. Une autre portion a été agitée avec de l'éther, et essayée à l'acide chromique comme précédemment : l'éther a été légèrement teinté de bleu.

2) Eau contenant 30 0/0 de phénol. Après exposition, le liquide était coloré en brun. Avec l'acide tannique, la solution aqueuse a donné une coloration jaune très distincte quoique moins intense.

3) Eau contenant 3 0/0 de phénol. Après exposition, coloration très légère et réaction très faible avec l'acide titanique.

Non seulement ces expériences confirment les premiers résultats, mais ils montrent de plus que l'addition de grandes quantités d'eau diminue à la fois la production de peroxyde d'hydrogène, et la formation de produits bruns.

Toutes les fois que l'essai à l'acide titanique a été fait sur des liqueurs brunes, j'ai opéré par comparaison sur deux volumes égaux de solution placés dans deux verres identiques ; le réactif était ajouté dans un seul des verres, de façon à pouvoir noter la différence des colorations.

Le Dr Kohn a mis à ma disposition une certaine quantité de phénol chimiquement pur préparé spécialement et que j'ai redistillé trois fois. J'ai pu ainsi étudier les conditions suivant lesquelles la lumière et l'air humide déterminent la production de peroxyde d'hydrogène et la formation de produits bruns dans le phénol pur. Voici, du reste, les expériences que j'ai faites sur ce produit :

1) Phénol pur additionné de quelques gouttes d'eau. Le mélange a été placé dans des tubes à boules bouchés au moyen de tampons d'ouate pure, le tout placé sous un verre et exposé pendant trois jours (29 avril-1er mai) à la lumière naturelle renforcée par un miroir. La température maxima était de 35° C. Au bout de ce temps, le phénol présentait une coloration jaune orange foncé. Il fut alors additionné d'eau et agité avec de l'éther pur. Une portion de la solution aqueuse limpide fut additionnée d'acide chromique et d'éther. La solution éthérée fut immédiatement colorée en bleu intense, tandis que la solution chromique conservait sa coloration jaune primitive. Une autre portion de la liqueur traitée par l'acide titanique donna une coloration jaune intense. Enfin, une troisième portion fut additionnée d'iodure de potassium : l'iode fut mis en liberté.

2) D'après une information du Dr Kohn, le phénol ne donne pas de produits bruns sous l'action des rayons rouges. Pour rechercher s'il y a encore dans ce cas formation de peroxyde d'hydrogène, je me suis servi d'un tube à boules rempli de phénol et d'eau et bouché avec les mêmes précautions que précédemment. Le mélange a été exposé pendant trois jours derrière deux glaces rouges très épaisses. La température maxima était de 45° C. Au bout de ce temps, le phénol était encore parfaitement blanc. Traité par l'eau et agité avec de l'éther, il a fourni une solution aqueuse qui ne bleuissait pas sous l'action de l'acide chromique et de l'éther. Enfin l'acide titanique ne donnait aucune réaction avec ce produit. Les observations du Dr Kohn sont donc pleinement confirmées.

On voit donc que les phénols purs, aussi bien que les produits commerciaux, donnent naissance à du peroxyde d'hydrogène sous l'influence de la lumière, de l'oxygène et de l'eau. De plus, les rayons lumineux qui concourent à cette formation sont ceux qui s'étendent dans la partie ultra violette du spectre.

Si l'on compare les résultats de Kohn et Fryer avec ceux que j'ai obtenus, il faut se rappeler que mes expériences ont été conduites dans des conditions exceptionnellement favorables au point de vue de la lumière, c'est-à-dire sous un ciel absolument pur et dans une atmosphère à peu près exempte de fumée. Enfin l'intensité d'éclairement a été augmentée au moyen du miroir dont j'ai déjà parlé.

En ce qui concerne la production de peroxyde d'hydrogène, les résultats au point de vue quantitatif semblent être influencés bien plus par l'intensité lumineuse que par la quantité totale de lumière. Le peroxyde réagit lentement sur le phénol en donnant des produits colorés ; la quantité de peroxyde présente à un moment donné dans le mélange dépendra donc :

1° des conditions de formation de ce corps, c'est-à-dire de l'intensité lumineuse ; 2° des conditions suivant lesquelles ce même corps est décomposé par le phénol. Lorsque l'exposition est faite sous un éclairage de faible intensité, la seconde réaction peut contrebalancer la première, en sorte que les produits bruns apparaissent sans qu'on puisse déceler la moindre trace de peroxyde d'hydrogène dans le mélange.

En terminant, nous pouvons noter que, dans certains cas, l'oxydation peut être due à l'action des rayons de basse réfrangibilité ; mais, dans le cas actuel où les réactions se passent en présence d'oxygène et d'eau, l'oxydation semble être due aux rayons qui s'étendent dans la partie ultra-violette du spectre ; c'est du reste sous cette même action que certains sulfures métalliques, tels que le sulfure de plomb, sont transformés en sulfates, et que l'éther est oxydé avec production de peroxyde d'hydrogène.

Marc Merle.

Sur l'emploi de la phénolphtaléine comme indicateur

Par M. B. T. Thomson.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mai 1893.)

De tous les travaux publiés en ces derniers temps sur l'emploi des indicateurs, il résulte que les termes *neutralité, acidité* et *alcalinité* n'ont aucune valeur absolue lorsqu'on les applique à une dissolution. Toutes les fois qu'il s'agit d'un titrage colorimétrique, il est donc indispensable d'enregistrer avec soin les conditions de l'expérience, aussi bien que la nature de l'indicateur employé. Entre autres faits de cette nature, j'ai déjà eu l'occasion de montrer, que lorsqu'on titre une solution d'acide sulfureux au moyen de la soude caustique, les indications fournies par la phénolphtaléine et par le méthyl-orange conduisent à des résultats absolument différents, l'écart pouvant représenter parfois jusqu'à 50 p. 100 de l'acidité totale ; enfin ces mêmes indications varient encore avec la température du liquide soumis à l'essai. Cette expérience montre donc déjà l'influence considérable qu'exercent à la fois les conditions de température de l'opération, et la nature même de l'indicateur dont on fait usage. Mais il existe encore tout un ordre de faits que l'on a négligé jusqu'ici de prendre en considération : En ce qui concerne les indications de la phénolphtaléine, il s'agit du déplacement du *point neutre*, causé par la présence ou l'addition de substances neutres dans la solution soumise à l'essai. On sait déjà qu'une solution alcoolique de savon, neutre à la phénolphtaléine, devient fortement alcaline lorsqu'on l'étend d'eau ; les dissolutions de savon dans la glycérine se comportent d'une manière analogue. Ce fait a été expliqué d'une manière générale en supposant que l'addition d'eau détermine la précipitation d'un savon acide, tandis que le savon basique reste en solution, transformant ainsi la liqueur neutre en liqueur alcaline. Il est douteux cependant que cette théorie donne l'explication complète des faits ; j'ai observé, du reste, que les mêmes anomalies se reproduisent pour certains sels minéraux à acides faibles, et dans des conditions qui rendent inadmissible toute théorie de ce genre. Voici un exemple : si l'on colore au moyen de phénolphtaléine une solution concentrée de borax, puis qu'on fasse disparaître la coloration au moyen d'acide sulfurique dilué en quantité juste suffisante, la coloration rouge réapparaîtra, si l'on étend d'eau la solution. Une nouvelle addition d'acide sulfurique prouve très nettement que cette simple dilution avait déterminé la mise en liberté d'une quantité considérable d'alcali. Si l'on neutralise la solution primitive, et qu'on y ajoute juste la quantité d'eau nécessaire pour faire apparaître la coloration rose, il suffira de quelques gouttes d'acide sulfurique pour la décolorer ; mais une nouvelle addition d'eau fera réapparaître la couleur, et ainsi de suite, au moins dans une certaine limite. Les solutions de savon se comportent de la même manière vis-à-vis de la phénolphtaléine, lorsqu'on les étend d'eau ; MM Wright et Thompson (*Journ. of. Soc. of Chem. Ind.*, 1885, p. 630) ont étudié jusqu'à quel point ces substances peuvent être décomposées sous l'influence de quantités d'eau variables. Enfin j'ai observé moi-même des phénomènes analogues avec les dissolutions de silicate de soude et d'arsénite de soude.

Sur quel principe reposent ces faits ? Dans le cas des sels minéraux, on ne peut admettre la formation d'un sel acide insoluble et d'un sel basique soluble, puisqu'il ne se précipite aucun sel. En réalité, il est probable que le sel se décompose d'une façon d'autant plus complète que la dilution est plus grande ; la base forte mise ainsi en liberté exerce sur l'indicateur une influence beaucoup plus grande que l'acide faible auquel elle était combinée, en sorte que la réaction qui en résulte est une reaction alcaline. Pour contrôler une semblable théorie, il faudrait démontrer que le phénomène inverse peut également se produire, c'est-à-dire qu'un sel composé d'une base plus faible et d'un acide plus fort, donne naissance à une réaction acide lorsqu'on étend suffisamment sa dissolution. Or, c'est précisément le cas du sulfate d'ammoniaque. Si l'on ajoute de la phénolphtaléine à une dissolution moyennement concentrée de ce

sel, puis une quantité de soude caustique juste suffisante pour colorer la liqueur en rouge, la coloration disparaîtra par addition d'eau et n'apparaîtra de nouveau que par addition d'une quantité notable de soude. Dans ce cas, il semble donc que le sulfate d'ammoniaque est décomposé par l'eau, et que l'acide fort mis en liberté annule l'action de la base relativement plus faible.

Il est à noter que ces particularités ne s'observent que dans les cas où la réaction colorée n'est pas d'un caractère très net. Lorsqu'on a affaire à des virages de teinte bien définie, comme par exemple dans le titrage des acides sulfureux, phosphorique et arsénique, l'addition d'eau à la liqueur neutralisée ne détermine aucune réaction alcaline, ou du moins la phénolphtaléine ne nous indique rien de ce genre ; mais il ne s'ensuit pas pour cela que les sels formés ne sont pas décomposés par l'eau au même titre que le borax et le sulfate d'ammoniaque ; de même, nous ne devons pas conclure que le sulfate d'ammoniaque n'est pas décomposé par l'eau, uniquement parce que le méthylorange ne donne pas avec ce sel la même réaction que la phénolphtaléine, dans l'expérience décrite précédemment.

Nous savons déjà que le savon est décomposé par l'eau et recomposé par l'addition d'une quantité suffisante d'alcool ou de glycérine. Cette réaction est très nettement mise en évidence au moyen de la phénolphtaléine : la coloration rouge obtenue par la première addition d'eau disparaît à mesure qu'on ajoute la glycérine ou l'alcool On peut observer le même phénomène en dissolvant un peu d'acide borique dans de l'eau, en ajoutant de la phénolphtaléine, et en versant goutte à goutte une dissolution de soude caustique jusqu'à ce que la coloration rouge apparaisse. Si à ce mélange on ajoute de la glycérine, la coloration disparaît instantanément, et il est nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de soude pour la faire réapparaître.

J'ai déjà eu l'occasion de montrer, que lorsqu'on titre les solutions aqueuses d'acide borique au moyen de la soude caustique, la fin de la réaction est si peu définie qu'on ne peut considérer les résultats comme suffisamment précis lorsqu'il s'agit d'une analyse exacte. Au contraire, si l'on ajoute à la liqueur une certaine quantité de glycérine, la fin de la réaction devient très nette et les résultats concordent entre eux.

J'ai fait un certain nombre d'expériences pour déterminer le rôle de la glycérine dans le titrage de l'acide borique au moyen de la soude, lorsqu'on emploie la phénolphtaléine comme indicateur. Chaque essai a porté sur 0,1 gr. d'acide borique cristallisé et pur dissous dans un mélange de glycérine et d'eau, en proportions variables ; ces proportions sont enregistrées dans le tableau ci-joint.

Quant aux titrages, ils ont été effectués au moyen d'une solution normale de soude caustique étendue de 4 volumes d'eau $\left(\frac{N}{5}\right)$

Voici les résultats :

GRAMMES DE GLYCÉRINE	CENT. CUBES D'EAU	CENT. CUBES DE $\frac{NaOH}{5}$	ACIDE BORIQUE TROUVÉ	NATURE DE LA RÉACTION FINALE
0,0	42,5	1,0	0,0124	Tout à fait confuse.
1,0	41,5	4,9	0,0608	Très-confuse.
2,5	40,0	6,8	0,0843	»
5,0	37,5	7,8	0,0967	Confuse.
10,0	32,5	8,0	0,0992	Peu nette.
15,0	27,5	8,1	0,1004	Très nette.
20,0	22,5	8,1	0,1004	»
25,0	17,5	8,1	0,1004	»

Dans les trois derniers essais, une goutte de soude était suffisante pour donner une réaction très nette, et une nouvelle goutte ne faisait que confirmer le résultat en colorant fortement la dissolution en rouge.

On peut observer que, même en faible proportion (2 p. 100), la glycérine augmente déjà d'une façon remarquable l'acidité apparente, bien que la fin de la réaction reste encore confuse. Lorsque la proportion de glycérine augmente, l'acidité apparente augmente également. Lorsque cette proportion atteint 30 p. 100, on peut constater que le composé BO^2Na est complètement formé précisément au point où la coloration rouge indique une réaction alcaline. Il est inutile d'augmenter la proportion de glycérine au-delà de 30 p. 100, l'effet restant le même. La seule précaution à observer dans un titrage d'acide borique par ce procédé est donc d'amener la solution à contenir au moins 30 p. 100 de glycérine lorsque le titrage est terminé.

L'acide arsénieux, l'acide silicique et le sulfate d'ammoniaque montrent également une

acidité apparente plus grande dans la glycérine que dans l'eau. Toutefois même avec 30 p. 100 de glycérine, la fin de la réaction est encore très confuse et il ne semble se former aucun sel défini à ce moment de l'opération.

Il existe d'autres substances qui donnent à l'acide borique une acidité apparente plus considérable. L'alcool n'a qu'une action très peu marquée dans ce sens ; à volume égal, son action est 140 fois moins grande que celle de la glycérine. J'ai encore essayé le sucre d'amidon et le sucre de canne ; ces deux substances augmentent très nettement l'acidité apparente de l'acide borique. Voici les résultats que j'ai obtenus avec le sucre de canne ; les résultats se rapportent toujours au titrage de 0,5 gr. d'acide borique pur :

GRAMMES DE SUCRE DE CANNE	CENT. CUBES D'EAU	CENT. CUBES DE $\frac{NaOH}{5}$	GRAMMES D'ACIDE BORIQUE TROUVÉS	NATURE DE LA RÉACTION
5	20	3,8	0,0471	Très-confuse.
10	20	5,6	0,0694	»
15	20	6,7	0,0831	Confuse.
20	20	7,0	0,0868	»

Le sucre d'amidon m'a donné des résultats analogues.

Pour titrer l'acide borique dans les produits commerciaux, il est donc nécessaire d'employer le méthylorange ; j'ai déjà eu l'occasion de montrer que l'acide borique est parfaitement neutre à ce réactif.

Pour déterminer l'acide borique dans le borax, on dissout un gramme de l'échantillon dans l'eau, on ajoute un peu de méthylorange et quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce que la coloration rouge commence à apparaître. On fait bouillir quelques instants pour chasser l'acide carbonique et, après refroidissement, on verse la solution de soude caustique $\left(\frac{NaOH}{5}\right)$ jusqu'à coloration rouge. A ce moment, la totalité de l'acide borique existe à l'état libre dans la solution. On ajoute ensuite de la glycérine en quantité suffisante pour que la liqueur, après titrage, en contienne au moins 30 p. 100 ; il suffit alors d'additionner la dissolution de quelques gouttes de phénolphtaléine et de titrer à la soude jusqu'à coloration rouge. On peut du reste ajouter une nouvelle quantité de glycérine pendant le titrage, si on le juge nécessaire.

Le calcul de l'analyse se fait au moyen des facteurs suivants :

1 cc. de soude normale $=$ 0,0620 gr. BO^3H^3
1 cc. — $=$ 0,0505 gr. $B^4O^7Na^2$
1 cc. — $=$ 0,0955 gr. $B^4O^7Na^2 + 10\ H^2O$

L'acide borique du commerce contient généralement des sels ammoniacaux ; dans ce cas, on dissout un gramme de la substance dans l'eau chaude, on ajoute un léger excès de carbonate de soude, et l'on fait bouillir la solution de façon à réduire son volume de moitié. S'il se forme un précipité, on le sépare par filtration, et la liqueur filtrée est titrée comme précédemment.

Cette méthode peut être appliquée à l'analyse de la boracite et du borate de chaux. On dissout un gramme de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique dilué à chaud, on neutralise à peu près au moyen de soude caustique, et on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique ; après refroidissement, on neutralise exactement en se servant de méthylorange comme indicateur et on continue le titrage comme pour le borax. Si la substance contient beaucoup de fer, on traite la solution primitive par le carbonate de soude, qui précipite l'oxyde de fer en même temps que la chaux et la magnésie.

J'ai encore cherché à appliquer ce procédé au dosage de l'acide borique dans le lait et autres substances alimentaires. Le dosage se fait sur la cendre du lait qu'il faut au préalable débarrasser d'acide phosphorique ; les sels de baryum remplissent très bien ce but, et, lorsque la liqueur est suffisamment diluée, la totalité de l'acide borique reste en dissolution. Mes expériences sur ce point ne sont pas encore terminées.

Marc MERLE.

Le Borate de Manganèse, sa constitution et ses propriétés

Par MM. W. N. Hartley et Hugh Ramage.

(*Journal of the Chemical Society*, janvier 1893)

Le borate de manganèse est un article du commerce employé dans la fabrication des huiles siccatives et de vernis à l'huile. Sur sa composition, il n'existe pas d'autres données que celles contenues dans les travaux de Berzélius et citées dans l'*Encyclopédie chimique* de Gmelin et Frémy.

La formule qui lui est attribuée est $MnOBO^3$. Plusieurs échantillons de ce sel préparés par l'un de nous contenaient des impuretés en grande quantité, notamment du sulfate de chaux. Des produits que nous avons préparés avec le plus grand soin en employant du sulfate de manganèse très pur, présentaient une faible coloration grise ou brunâtre, même après dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; mais à l'état humide, la substance était blanche. Il ne faut donc pas supposer que les produits du commerce les plus blancs soient forcément les plus purs. C'est plutôt le contraire qui est vrai. A l'état humide, le borate de manganèse le plus pur s'oxyde très rapidement, surtout étant chauffé.

Préparation du borate de manganèse à l'aide du borax.

Nous avons précipité une solution de sulfate de manganèse pur contenant 40 pour 100 $MnSO_4$ par une solution de borax renfermant 200 grammes de ce sel pour 1,200 grammes environ d'eau. La première solution a été ajoutée à la dernière jusqu'à ce qu'il ne soit resté qu'une petite quantité de sel manganique non décomposé. Nous avons employé 180 centimètres cubes de la solution de sulfate de manganèse. Comme le précipité était volumineux, nous avons ajouté de l'eau au mélange, de façon à quadrupler son volume, et après avoir bien remué, nous avons abandonné le tout au repos, et soutiré le liquide clarifié. Nous avons noté la température du liquide (22° 4) et dosé le sulfate de manganèse en excès, ainsi que le sulfate de soude formé. Dans 100 centimètres cubes de ce liquide, nous avons précipité le manganèse — après acidification par de l'acide chlorhydrique — en ajoutant de l'eau de brome et de l'ammoniaque en excès. L'acide sulfurique a été dosé gravimétriquement comme à l'ordinaire.

100 centimètres cubes ont fourni 0 gr. 2701 Mn^3O^4.
100 — — 1 gr. 9740 $NaSO^4$.

Desséché sous la cloche d'une pompe à air, le borate de manganèse précipité s'est transformé en une poudre blanc-brunâtre qui contenait de l'acide sulfurique.

Chauffée à 100° jusqu'à poids constant, la poudre a perdu 11.84 pour 100 de son poids.

Chauffée à des températures allant de 100° à 150°, de 150° à 300° et de 300° au rouge clair, la substance préalablement desséchée à 100° jusqu'à poids constant, a perdu constamment de son poids, la perte totale au-dessus de 100° s'élevant à 20.15 pour 100.

Le sel desséché à 100° a été dissous dans de l'acide chlorhydrique, précipité par du brome et de l'ammoniaque, et le manganèse a été déterminé à l'état de Mn^3O^4. Le précipité calciné était formé par du Mn^3O^4 pur.

La quantité de manganèse contenu dans le borate desséché à 100°, était de 30.15 pour 100.

Comme il était nécessaire de déterminer la quantité d'eau contenue dans le sel après dessiccation à différentes températures, une autre préparation a été séchée dans le vide et a fourni les nombres suivants :

	Poids du borate de manganèse.	Eau contenue dans le produit.
Dessiccation dans le vide.....	0 gr. 4403	26.86 pour 100.
— à 100°.....	0 gr. 3883	19.65 —
— — 110°.....	0 gr. 3733	— —
— — 120°.....	0 gr. 3731	16.39 —
— — 170°.....	0 gr. 3565	12.48 —
— — 200°.....	0 gr. 3433	9.11 —
— — 203°.....	0 gr. 3433	9.11 —
au rouge clair.....	0 gr. 3120	

Le Mn^3O^4 contenu dans 0 gr. 215 de substance pesait 0 gr. 0838 = 31.84 pour 100 Mn.

Les auteurs ont répété la même expérience sur un troisième produit en élevant graduellement la température au dessus de 100°. Nous croyons inutile de reproduire les nombres qu'ils ont obtenus.]

Constitution du borate de manganèse.

Les analyses ci-dessus montrent que le produit desséché à 100° a pour formule $MnH^4(BO^3)^2$, et représente un orthoborate tétrahydrique de manganèse.

En fait, c'est un orthoborate manganeux acide, car l'hydrogène et l'oxygène ne s'y trouvent pas combinés à l'état d'eau. En toute probabilité, c'est le premier sel de cette classe qui ait été obtenu directement en précipitant un métaborate.

Les nombres suivants font ressortir sa constitution :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie : $MnH^4(BO^3)^2$.
Mn......	30.15	31.84	31.08
H^2O......	20.15	19.65	20.33

Sel desséché dans le vide.

	I.	II.	Théorie : $MnH^4(BO^3)^2$.
Eau......	26.86	29.60	27.69

La molécule de ce sel dérive de deux molécules d'acide orthoborique et sa composition peut être exprimée par les formules suivantes :

$$BO^3 \left\{ \begin{matrix} Mn \\ HH \\ HH \end{matrix} \right\} BO^3,HO^2 \qquad BO^3 \left\{ \begin{matrix} Mn \\ HH \\ HH \end{matrix} \right\} BO^3$$

(Desséché dans le vide) (Desséché à 100°)

La réaction qui donne lieu à la formation de ce sel peut être exprimée par l'équation suivante :

$$Na^2B^4O^7 + 2\ MnSO^4 + 5\ H^2O = 2\ MnH^4\ (BO^3)^2 + Na^2SO^4 + H^2SO^4.$$

Cependant, il a été démontré que le borate de manganèse continue de retenir de l'eau, même quand la température s'élève au-dessus de 100° et atteint la chaleur rouge. Ce n'est qu'à la température élevée du chalumeau qu'il est complètement déshydraté. Cette température correspond à peu près à son point de fusion. Sous ce rapport, le borate de manganèse ressemble aux silicates.

Pour suivre la marche de la déshydratation ou, plus proprement, de la dissociation, on a dressé une courbe en prenant pour ordonnées les nombres exprimant la teneur en eau de la substance et pour abscisses ceux représentant les températures correspondantes. Cette courbe a révélé qu'il n'existe pas moins de cinq différentes substances qui peuvent perdre différentes quantités d'eau au-dessus de 100°. C'est ainsi que la courbe est très régulière à la température de 100 à 170°, à laquelle la substance retient 11.45 pour 100 d'eau. Le sel change très peu de 170 à 195° ; de 195 à 220°, il cesse de perdre de son poids, de 220 à 255°, il subit une perte légère ; mais de 255 à 295° la perte devient régulière ; de 295 à 305°, la perte est nulle. Entre 305° et le rouge modéré, il commence de nouveau à perdre de son poids.

D'après cette courbe, on a établi les points de stabilité suivants qui correspondent à des composés définis.

Temp.	H^2O dans le sel. Pour 100.	H^2O calculé. Pour 100.	Formules correspondantes.
170°..............	11.45	11.32	$MnH^2B^2O^5$
195 à 220°......	10.43	10.40	$Mn^{11}B^{22}O^{44}$, 10 H^2O
285°.............	9.71	9.61	$Mn^6B^{12}O^{24}$, 5 H^2O
295 à 305°......	7.20	7.84	$Mn^3B^610^2$, 2 H^2O
Chaleur rouge..	2.87	3.09	$Mn^4B^8O^{16}$, H^2O
Fusion partielle.	0	—	$Mn\ (BO^2)^2$

Le manganèse a été déterminé à l'état de Mn^3O^4. Pour convertir celui-ci en $MnH^4\ (BO^3)^2$, nous devons multiplier par

$$\frac{3\ Mn\ H^4(BO^3)^2}{Mn^3O^4} = \frac{531}{229} = 2.3188$$

Il en résulte que la liqueur-mère en question contenait par litre :

$$0\ \text{gr.}\ 2701 \times 2.3188 \times 10 = 6\ \text{gr.}\ 26.$$

La liqueur-mère résultant de la précipitation par l'orthoborate de soude (préparé comme il a été dit plus haut), contenait un très léger excédent de sulfate de manganèse. Pour éliminer celui-ci, on a ajouté une solution de borax en léger excès. Nous avons constaté que la liqueur-mère contenait, à 15°, 2 gr. 09 $MnH^4\ (BO^3)^2$ par litre.

Le précipité retient du sulfate de soude avec une grande tenacité, et lorsque la proportion de sulfate est diminuée par lavage, on constate que le produit s'oxyde beaucoup plus rapidement.

Préparation du borate de manganèse à l'aide d'orthoborate de soude.

Les analyses mentionnées plus haut nous ont démontré que lorsque la solution de sulfate de manganèse était en excès, la liqueur-mère contenait beaucoup plus de borate de manganèse en solution, que dans le cas où le borax était en excès. L'équation que nous avons donnée plus haut explique que ce fait peut être dû à la présence d'acide sulfurique mis en liberté dans l'opération.

Nous avons fait une série d'expériences qui ont fait ressortir qu'en ajoutant à du borax de l'hydrate de sodium de façon à former de l'orthoborate de soude et ajoutant ensuite du sulfate de manganèse, le précipité obtenu était identique avec celui résultant de l'action du sulfate de manganèse sur le borax :

$$Na^2B^4O^7 + 2\ NaOH + 2\ MnSO^4 + 3\ H^2O = 2\ MnH^4\ (BO^3)^2 + 2\ Na^2SO^4.$$

20 grammes de borax et 4 gr. 2 de soude caustique ont été dissous dans l'eau, et la solution a été soumise à l'ébullition pendant une heure, pour déterminer la combinaison de la base et de l'acide. On a laissé refroidir la solution, etendu d'eau de façon à avoir 800 c. c. et ajouté du sulfate de manganèse, jusqu'à ce que la liqueur-mère ait donné un léger précipité par l'addition de borax. Ce n'est qu'après l'addition du 33e centimètre cube de la solution de sulfate de manganèse qu'un précipité blanc a commencé à se former. A ce moment, la quantité de $MnH^4\ (BO^3)^2$ dans la liqueur-mère a été déterminée. Dans une expérience antérieure, 25 grammes de borax ont exigé 19 c. c. 5 de la solution de sulfate de manganèse, où 20 grammes auraient exigé 15 c. c. 6. On voit que 20 grammes de borax additionnés de soude caustique ont produit deux fois autant de borate de manganèse que 20 grammes de borax seul.

En faisant sécher à l'étuve de petites quantités de ce précipité, nous obtenions un résidu presque blanc ; mais à mesure que la quantité de précipité augmentait, le produit était de plus en plus foncé. Etant mouillé, le produit se fonce considérablement, mais recouvre sa coloration claire par la dessiccation.

La transformation que le borate de manganèse subit par la fusion partielle ou totale peut être exprimée par l'équation suivante :

$$MnH^4\ (BO^3)^2 = Mn\ (BO^2)^2 + 2\ H^2O.$$

Solubilité du borate de manganèse dans différentes dissolutions salines.

Nous avons dit plus haut que la manganèse a été déterminé dans la liqueur-mère résultant de l'action du sulfate de manganèse sur une solution de borax en excès. Or, le manganèse ne pouvait s'y trouver qu'à l'état de borate, ce qui nous donne directement la solubilité de ce sel dans la liqueur-mère.

Solubilité du borate de manganèse dans une dissolution de sulfate de soude contenant 20 grammes de $NaSO^4$ par litre.

Une portion du précipite lavé a été introduite dans une solution contenant 23 grammes de sulfate de soude (Na^2SO^4, 10 H^2O) par litre, et le tout a été étendu à 500 c. c. Après repos, la solution a été filtrée.

La température du liquide était de 18° 5. 100 c. c. ont été prélevés sur ce liquide à cette température, 100 c. c. à 40°, 100 c. c. à 60° et 100 c. c. à 80°. Le borate de manganèse a été dosé dans chaque portion.

Volumes.	Températures.	Mn^3O^4.	$MnH^4\ (BO^3)^2$.
100 c. c.	18° 5 c.	0 gr. 033	0 gr. 77 par litre.
100 c. c.	40 —	0 gr. 0281	0 gr. 65 —
100 c. c.	60 —	0 gr. 0149	0 gr. 36 —
100 c. c.	80 —	0 gr. 0050	0 gr. 12 —

Solubilité du borate de manganèse dans une dissolution de chlorure de sodium contenant 20 grammes Nacl par litre.

Le chlorure de sodium a été préparé en dissolvant du carbonate de soude pur dans de l'acide chlorhydrique pur, évaporant à siccité et calcinant.

Lors de la détermination de la solubilité du borate de manganèse, nous avons trouvé qu'il était impossible de le séparer complètement du sulfate de soude qu'il retient, sans l'exposer à une oxydation assez considérable. Pour cette raison, nous avons lavé le précipité jusqu'à ce qu'il fût à *peu près* exempt de sulfate de soude, délayé dans l'eau et abandonné pendant une nuit. Le lendemain, nous avons filtré la solution et dosé le manganèse. Nous avons trouvé 0 gr. 0806 Mn^3O^4 dans 100 c. c. = 1 gr. 87 $MnH^4(BO^3)^2$ par litre. Une portion de la solution claire a été chauffée, et a laissé déposer du borate de manganèse dont la quantité croissait continuellement jusqu'à 55°. A partir de cette température, la quantité de précipité restait à peu près inaltérée. Nous avons alors chauffé la totalité de la solution claire à 52°, maintenu pendant peu de temps à cette température, et filtré rapidement à chaud. Dans la portion filtrée, le manganèse a été précipité à l'état d'hydrate manganique. 100 c. c. ont fourni 0 gr. 0298 Mn^3O^4 = 0 gr. 69 $MnH^4(BO^3)^2$ par litre.

En poursuivant ces recherches, nous avons laissé égoutter sur du papier à filtrer une certaine quantité d'un précipité préalablement lavé trois fois, et nous l'avons délayée dans l'eau. Au bout de 45 minutes, nous avons filtré et dosé le borate de manganèse dans 100 c. c. de la portion filtrée.

Température, 15° 5 centigrades. Mn^3O^4 ; 0 gr. 0691 = 1 gr. 6 par litre.

Le sulfate de soude a été dosé dans la portion filtrée sur 25 c. c. en précipitant par du chlorure de baryum.

$BaSO^4$ = 0 gr. 0109.

0 gr. 0109 × 0.6094 × 40 = 0 gr. 266 Na^2SO^4 par litre.

Le précipité obtenu dans l'expérience ci-dessus a été délayé dans de l'eau distillée, et abandonné pendant deux heures en agitant de temps à autre.

Au bout de ce temps, on a filtré et dosé de nouveau le manganèse et l'acide sulfurique.

Portion filtrée, 100 c. c. Température, 17° ; Mn^3O^4, 0 gr. 0076.
0 gr. 0076 × 2.3188 × 10 = 1 gr. 76 de borate de manganèse par litre.
0 gr. 0138 $BaSO^4$ dans 100 c. c. = 0 gr. 084 Na^2SO^4 par litre.

Le borate de manganèse séparé dans la précédente expérience, a été jeté sur un papier à filtrer, placé ensuite dans un flacon rempli d'eau et abandonné pendant une nuit. Le lendemain, on a filtré et dosé le manganèse et l'acide sulfurique.

Portion filtrée, 100 c. c. Température, 15° 2.
Mn^3O^4, 0 gr. 0655 = 1 gr. 54 de borate de manganèse par litre.
$BaSO^4$, 0 gr. 0076 = 0 gr. 046 Na^2SO^4 par litre.

L'opération a été répétée encore une fois sur le précipité obtenu.

Portion filtrée, 100 c. c. Température 13° 3.
Mn^3O^4, 0 gr. 0404 = 0 gr. 94 $MnH^4(BO^3)^2$ par litre.

La portion filtrée a été chauffée à 44°, et 120 c. c. environ en ont été filtrés à chaud. Dans 100 c. c. du liquide refroidi, nous avons dosé le borate de manganèse.

Mn^3O^4, 0 gr. 0216 = 0 gr. 5 par litre.

Le restant de la portion filtrée a été chauffé à 80°.

Mn^3O^4, 0 gr. 0035 = 0 gr. 08 par litre.

Le précipité est devenu très foncé à 80° dans l'eau pure.

Le borate de manganèse pur a une réaction distinctement alcaline.

Il est hors de doute qu'il existe quatre sels parfaitement définis qui se trouvent dans des rapports très simples les uns avec les autres et peuvent facilement être préparés :

$MnH^4(BO^3)^2, H^2O$
$MnH^4(BO^3)^2$
$MnH^2B^2O^5$
$Mn(BO^2)^2$

Il y a en outre une preuve sérieuse en faveur de l'existence des composés complexes suivants qui dérivent de plusieurs molécules de l'un ou de l'autre des sels ci-dessus.

A 220°......	$Mn^{11}H^{20}B^{22}O^{54}$ ou $Mn^{11}B^{22}O^{44}, 10\ H^2O$
— 255°......	$Mu^6H^{10}B^{12}O^{29}$ ou $Mn^6B^{12}O^{24}, 5\ H^2O$
— 305°......	$Mn^3H^4B^6O^{14}$ ou $Mn^3B^6\ 10^{12}, 2\ H^2O$
Chaleur rouge..	$Mn^4H^2B^8O^{17}$ ou $Mn^4B^8O^{16}, H^2O$

Le produit fraîchement précipité, qu'il soit séché à l'air ou dans le vide, possède une très légère coloration ; mais lorsqu'il est séché à 100°, la coloration devient de plus en plus foncée à mesure qu'on s'approche de la dessiccation complète.

Les échantillons ont été prélevés aux températures de 18° 2, 59° et 80°.

Volumes.	Températures.	Mn^3O^4.	$MnH^4(BO^3)^2$.
100 c. c.	18° 2	0 gr. 0563	1 gr. 31 par litre.
100 c. c.	59	0 gr. 0259	0 gr. 60 —
100 c. c.	60	0 gr. 0125	0 gr. 29 —

Solubilité du borate de manganèse dans du chlorure de calcium contenant 20 grammes $Ca\,Cl^2$ par litre.

Volumes.	Températures.	Mn^3O^4	$MnH^4(BO^3)^2$
100 c. c.	17° 6	0 gr. 1257	2 gr. 91 par litres.
100 c. c.	43	0 gr. 1053	2 gr. 44 —
100 c. c.	61	0 gr. 0971	2 gr. 25 —
100 c. c.	80	0 gr. 0292	1 gr. 35 —

On voit que le borate de manganèse hydraté $MnH^4(BO^3)^2,H^2O$ est moins soluble à 80° qu'à des températures moins élevées. Nous croyons que cette propriété est due à la déshydratation de ce sel et à la moindre solubilité du sel anhydre.

A 80°. $MnH^4(BO^3)^2$, H^2O en solution se transforme en $MnH^4(BO^3)^2$ et se dépose.

Nous savons que cette transformation est complète à 100° lorsque le sel est chauffé à l'air.

A. Bach.

NÉCROLOGIE

M. J.-J. Arnaudon

C'est avec les plus vifs regrets, que nos lecteurs ressentiront avec nous, que nous avons appris la mort de notre collaborateur J.-J. Arnaudon, survenue à Vico, le 3 octobre de 1893.

Arnaudon, professeur à l'Institut technologique de Turin, était né dans cette ville, en 1829, à l'Arsenal de laquelle il fit ses premières études de chimie, qu'il vint compléter à Paris, en 1856, en qualité de préparateur de Chevreul. Il fut l'un des membres fondateurs de notre *Société chimique*, dont il a écrit l'histoire dans une plaquette assez rare, intitulée « Matériaux pour servir à l'histoire de la Société chimique de Paris ; Turin 1865 ». De cette époque datent ses relations avec le fondateur de ce recueil, dont il était resté l'un des plus fidèles collaborateurs. On appréciait surtout sa rare compétence dans les sujets se rattachant à l'étude des substances tirées du règne végétal et utilisées par l'industrie chimique. Nous rappellerons notamment sa savante monographie sur « Les matières tinctoriales jaunes, dues à des principes immédiats, connus ou inconnus, et les plantes qui les fournissent », une note très étendue et très complète sur « Le désuintage des laines de différentes provenances » ; ses études sur l'Algarobille de l'Amérique méridionale, sur le Kapok de l'Inde et le Jabropha Curcas.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 décembre. — M. le Président annonce qu'en raison des fêtes de Noël, la séance du lundi 25 décembre sera remise au mardi 26.

— Sur la sublimation des iodures rouge et jaune de mercure par M. Berthelot.

Il résulte de cette note que l'iodure rouge de mercure n'existe pas sous forme gazeuse, et que la seule forme allétropique qui se produise est celle de l'iodure jaune.

— Recherches sur la structure des plumes, par M. C. Sappey.

M. Grandidier présente son ouvrage sur l'*Histoire de la Géographie de Madagascar*.

— Les densités des vapeurs saturées dans leurs rapports avec les lois de congélation et devaporisation des dissolvants, par M. F. M. Raoult. — La diminution de la tension de vapeur d'un dissolvant volatil contenant en dissolution *étendue* un poids *P* de substance pour 100 gr. de dissolvant est donnée par la relation $\frac{f-f'}{f}\frac{100}{P}\frac{M_1}{M}=K_1$

K désigne une constante pour un dissolvant variant peu d'un dissolvant à l'autre, et généralement voisine de 1,04, *f* la tension de vapeur du dissolvant pur, *f'* celle de la dissolution, M_1 le poids moléculaire de la substance dissoute, M, celle du dissolvant. La quantité K n'est aussi autre chose que le rapport $\frac{d'}{d}$ qui existe entre la densité actuelle *d'* de la vapeur saturée et la densité théorique *d* de cette même vapeur, dans les mêmes conditions par : (1) $\frac{d'}{d}=\frac{f-f'}{f}\frac{100}{P}\frac{M_1}{M}$.

Or M. van t'Hoff est arrivé à la formule : (2) $\frac{C}{P}$ $M_1=0{,}01988\,\frac{T^2}{L_1}$.

qui exprime l'abaissement moléculaire de congélation de dissolution, dans laquelle T = température absolue, L_1 la chaleur latente de fusion et C l'abaissement du point de congélation de la dissolution. D'autre part, Arrhenius a établi la formule : (3) $\frac{\Delta T}{P}$ $M_1=0{,}01988\frac{T^2}{L^2}$.

qui exprime l'élévation moléculaire du point d'ébullition des dissolutions étudiées.

Enfin la relation entre la tension de vapeur et l'abaissement du point de congélation pour les dissolutions étendues de sels dans l'eau est donnée par la formule : (4) $\frac{d'}{d}=1{,}988\,\frac{f-f'}{f+C}\,\frac{T_2}{L_1+M}$

Si l'on combine la formule de van t'Hoff avec (4) on obtient (1), on pourrait de même, avec la formule d'Arrhenius, arriver à cette formule (1) en la conbinant avec l'équation :
$\frac{d'}{d}=1{,}988\frac{T^2}{L+M+f}\frac{df}{dT}$ résultant de l'application de la formule : $L^2=\frac{T}{E}(u'-u)\frac{df}{dT}$ 13,59
à la formule (1).

— Sur les incendies des Landes de la Gironde et la sécheresse exceptionnelle du printemps et de l'été de 1893. Note de MM. G. Rayet et G. Clavel.

Pour empêcher les désastres produits par les incendies qui éclatent soit par imprudence, soit par malveillance dans les forêts de pins des Landes, et qui sont favorisées par les grandes sécheresses, il conviendrait d'encourager la création de taillis de bois de chêne, partout où la couche de sable est un peu profonde et où plusieurs générations de pins ont rompu la continuité de la couche imperméable d'alios.

—M. Riggenbach, nommé correspondant dans la section de mécanique, adresse ses remerciements à l'Académie.

— MM. A. F. Nogues et A. Obrecht, de Santiago (Chili), se mettent à la disposition de l'Académie pour collaborer, avec M. Defforges, sur les côtes du Pacifique et dans les terres australes de l'Amérique, au travail d'ensemble relatif à la distribution de l'intensité de la pesanteur à la surface du globe.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, une brochure de M. de Lapparent, ayant pour titre : *Sur les causes de l'ancienne extension des glaciers*.

— Observations solaires du deuxième et du troisième trimestre de l'année 1893. Note de M. Tacchini.

— Sur les surfaces dont les lignes de courbure d'un système sont planes et égales. Note de M. Th. Caronnet.

— Sur les caractères de convergence des séries. Note de M. Hadamard.

— Spectre calorifique de la fluorine. Note de M. E. Carvallo.

— Sur la variation diurne de la pression au sommet du Mont-Blanc. Note de M. An. Angot.

La variation de pression produite au sommet du Mont-Blanc par la variation diurne de température serait théoriquement : $2^{mm}55$ sin (t + 230°) + $0^{mm}26$, sin (2t + 69°)

Or il y a désaccord entre le calcul et l'observation de M Vallot. Ce désaccord provient sans doute de ce que, à mesure que l'air se dilate dans une région, une partie se déverse sur les régions moins chaudes, de sorte qu'il ne monte pas à un niveau donné la totalité de la quantité d'air calculée ; l'effet produit ne serait qu'une fraction de l'effet calculé, car on a supposé pour le calcul l'air contenu dans un cylindre vertical de façon qu'il n'y ait aucun mouvement latéral.

— Sur la transformation produite dans le fer par une déformation permanente à froid. Note de M. Georges Charpy.

Il semble résulter de cette note qu'une déformation permanente à froid produise dans le fer et l'acier de différentes nuances une modification que l'on peut regarder, au moins provisoirement, comme une transformation allotropique du fer. Cette transformation peut être mise en évidence au moyen de l'essai de traction avec enregistrement. Suivant que la courbe présente ou non un palier, on aura l'une ou l'autre des variétés de fer (fer α ou fer β de M. Osmond).

— Sur les vitesses d'éthérification de l'acide fluorhydrique. Note de M. MESLANS.

L'éthérification, assez rapide au début pour une molécule d'alcool et deux molécules d'acide fluorhydrique, diminue rapidement, et après dix heures, le cœfficient n'augmente plus. La température exerce une influence considérable sur la vitesse d'éthérification de 140° à 170°. Cette vitesse se décuple à 190°, elle est 20 fois plus grande qu'à 140°. La différence avec l'éthérification des autres hydracides s'accentue davantage, alors qu'un excès d'alcool permet d'éthérifier plus de 99 centièmes de HCl; on ne constate, dans ce cas, aucune trace d'éthérification avec HFl. Il ne s'est formé que de l'éther ordinaire. Par contre, un excès d'acide favorise beaucoup la marche de l'éthérification, dont la vitesse est soixante fois plus grande pour un mélange de 4 molécules d'acide et de 1 molécule d'alcool que pour des quantités presque équivalentes de ces deux liquides. La vitesse d'éthérification diminue rapidement quand la proportion d'eau augmente.

— Analyse des beurres du commerce. Note de M. C. VIOLETTE.

La méthode de l'auteur consiste en deux opérations ; dans la première, les beurres sont classés d'après leurs densités prises à 100° en trois catégories: beurres margarinés, beurres douteux, beurres purs. En opérant par la méthode du flacon à 100°, on a trouvé que la densité du beurre à 100° variait généralement de 0,86320 à 0,86425, celle des margarines variait de 0,85766 à 0,85865, et un mélange de beurre et de margarine représente exactement la moyenne des constituants. Le beurre d'animaux nourris principalement de foin avait une densité égale à 0,86320, celui de bêtes nourries de drêches, pulpes, tourteaux, farines et peu de foin, avait une densité égale à 0,86425, etc. D'après ces remarques, l'auteur a fait des petits densimètres contenant trois traits : l'un correspondant à la densité 0,86266 extrême limite des beurres; c'est le trait du milieu; le trait inférieur a la densité 0,86320, de beurres purs assez nombreux, et le supérieur a la densité 0 86215, qui indique un mélange de 25 0/0 de margarine. Les données densimétriques seront corroborées par l'analyse chimique en cas de beurres douteux.

— Sur l'armature buccale et une nouvelle glande digestive des Cirrhipèdes. Note de M. A. GRUVEL.

— Sur la localisation des principes actifs chez les Résédacées. Note de M. L. GUIGNARD.

Chez des Résédacées indigènes on observe des cellules à myrosine bien caractérisées dans la racine, la tige, et la feuille. On ne les distingue pas dans la graine mûre, quoique l'expérience y démontre la présence du ferment. Pour avoir chance d'en apercevoir quelques-unes, il faut étudier la graine à maturité. Le glucoside se rencontre surtout dans la racine; quant à l'essence, elle n'y préexiste pas plus que dans les feuilles étudiées précédemment. (Crucifères, capparidées, limnanthées.)

— Sur l'olivine de Maillargues près d'Allanche (Cantal). Note de M. FERDINAND GONNARD.

L'olivine constitue, comme on sait, un élément principal des nodules lherzolitiques que renferment si abondamment les roches volcaniques basiques sur certains points du plateau central ; mais elle ne s'y trouve que sous forme de grains agglomérés avec l'enstatite, la picotite, et un pyroxène chromifère. Par contre, l'olivine cristallisée est fort rare, soit dans les roches, soit dans les sables détritiques du plateau central. On ne connait guère que les gisements des tufs balsaltiques de Bessac, en Saint-Jean-de-Nay, et deux autres associés au péridot, au zircon, au saphir et au grenat ; ce sont le volcan du Coupet et les sables d'Expailly. On a encore mentionné la présence de ce minéral dans les scories poreuses du Croustet, de Clayre, de Taulhac, de Mons, etc. Un nouveau gisement a été constaté à Maillargues aux environs d'Allanche, dans l'arrondissement de Murat. Les cristaux d'olivine y sont associés à de l'augite cristallisée et aussi à quelques prismes de hornblende.

— Eruption du volcan Calbuco. Note de M. A. E. NOGUÈS.

Le volcan éteint el Calbuco vient d'entrer en éruption; on n'a aucun souvenir dans l'époque historique, que ce volcan ait brûlé. Il fait partie d'un ensemble de cônes volcaniques qui se prolongent jusqu'au golfe de Reloncavi; le Villarica, le Quetropillan, le Sajara, l'Osborno et le Calbuco. Ces deux derniers sont situés entièrement à l'ouest de la Cordillière des Andes, près des rives du lac Llanquihue. Le Calbuco est situé par 41° 21' 02" de latitude sud, et 72° 38' 35" de longitude ouest de Greenwich. Il y a plusieurs mois que le volcan Calbuco est sorti de son long sommeil ; il a commencé par donner des signes de son activité, en émettant des colonnes de vapeur d'eau du côté oriental bientôt suivies de grandes flammes sortant du cratère, avec bruits souterrains, mouvements séismiques, phénomènes électriques intenses. Il projette des cendres abondantes, formées de débris de trachytes, d'andésite et autres roches qui contiennent de l'eau. Le Calbuco est en pleine éruption lavique en ce moment ; les laves s'écoulent par les flancs de la montagne, descendant jusqu'à la base.

— BENETTITES MORIERI, fruit fossile présentant un nouveau type d'inflorescence gymnosperme. Note de M. O. LIGNIER.

L'examen du « *Benettites Morierici* » démontre que ce fruit fossile présente une inflorescence gymnosperme différente de toutes celles connues jusqu'à ce jour, et qui justifie pleinement la distinction établie par M. de Solms-Laubach, entre les Benettitées et les Cycadées.

— Emploi des cultures artificielles de microbes pathogènes à la destruction des rongeurs (campagnols et mulots) en grande culture. Note de M. JEAN DANYSZ.

L'auteur a eu l'idée d'appliquer à la destruction des rongeurs le liquide provenant de la culture sur gelose, de microbes pathogènes pris dans l'intestin, le foie et la rate de campagnols et souris morts d'une épidémie qui s'était déclarée spontanément en février dernier. Ces cultures détruisent les rongeurs et sont sans action sur les animaux de basse-cour, les chiens, les chats, le

bétail ; elles ne sont pas dangereuses pour l'homme. L'expérience faite sur un champ de 75 hectares infecté par les petits rongeurs a été très concluante.

— M. Aug. Detroyes adresse de Landreville (Aube), une réclamation de priorité, à propos de la note de M. Geneste « sur les greffages souterrains ».

— M. Paul Blandis adresse la description d'un appareil destiné à mesurer la force d'un jet d'eau, auquel il donne le nom de « hydrodynamomètre ».

Séance publique annuelle du 18 décembre 1893. — M. de Lacaze-Duthiers, président, prononce l'allocution dans laquelle il rappelle les travaux les plus importants et dans laquelle il fait l'éloge des membres décédés. Un des points sur lequel l'éminent académicien s'est le plus étendu, est celui relatif à la réforme de l'orthographe; en quelques phrases pleines d'humour, il défend spirituellement cette pauvre orthographe et se moque agréablement de l'idée d'écrire les mots tels qu'on les prononce. Vous voyez certainement quel charabia cela produirait et les nombreux quiproquos qu'une telle adaptation provoquerait; on ne se comprendrait plus ; le Marseillais, le Bordelais, l'Auvergnat, l'Alsacien, le Normand ne s'entendraient plus. En outre, comment distinguerait-on les mots qui ont la même consonnance? Les étrangers ne s'y retrouveraient jamais et la langue française, dont la clarté est telle qu'on l'a adoptée comme langue diplomatique, serait bientôt laissée de côté. Après cette entrée en matière, M. de Lacaze-Duthiers fait l'éloge des membres décédés : Richard Owen, Kummer, de Candolle, Chambrelent, Charcot. Nous ne referons pas la biographie de ces savants, *Le Moniteur* l'ayant faite au moment de leur décès.

PRIX DÉCERNÉS EN 1893.

Géométrie.

Prix Francœur, est décerné à M. G. Robin, pour ses travaux sur la physique-mathématique.
Prix Poncelet, est décerné à M. G. Kœnigs.

Mécanique.

Prix extraordinaire de six mille francs, est partagé entre MM. Bourdelles, Lephay et de Fraysseix.
Prix Montyon, est décerné à M. Flamant.
Prix Plumey, est attribué à M. Lebasteur.
Prix Fourneyron. — Etude historique, théorique et pratique sur la rupture des volants. — Un encouragement est accordé à M. Brousset.

Astronomie.

Prix Lalande, est accordé à M. Schulhof.
Prix Valz, est décerné à M. Berberich.
Prix Janssen, est décerné à M. Langley.

Physique.

Prix La Caze, est attribué à M. E. H. Amagat.

Statistique.

Prix Montyon, est dévolu à M. le Dr Marvaud.

Chimie.

Prix Jecker. — Le prix est partagé par moitié entre MM. de Forcrand et Griner ; un encouragement est accordé à M. H. Gautier.
Prix La Caze (chimie), est décerné à M. G. Lemoine.

Minéralogie et géologie.

Grand prix des Sciences physiques, est décerné à M. Marcellin Boule.
Prix Borden. — Le prix est divisé entre MM. Bourgeois, Gorgeu, Michel et Duboin, et une mention est accordée à MM. Dœlter et de Schulten.
Prix Delesse, est décerné à M. Fayol.
Prix Fontanes, est accordé à M. R. Zeiller.

Botanique.

Prix Desmazières, est décerné à M. Sauvagean.
Prix Montagne, est partagé entre MM. Cardot et A. Gaillard.

Agriculture.

Prix Morogues, est décerné à M. Millardet.

Anatomie et zoologie.

Prix Thore, est attribué à M. Corbière.
Prix Savigny, n'est pas décerné cette année.

Médecine et chirurgie.

Prix Montyon. — Les prix de médecine et de chirurgie sont décernés à MM. Huchard, Delorme,

Pinard et Varnier. — Des mentions sont accordées à MM. Vialet, Neumann et Fiessinger. — Des citations sont accordées à MM. Comby, Claisse, Delore, Testut et Blanc.

Prix Barbier, est partagé entre MM. Gilbert et Sanson. — Des mentions sont accordées à MM. Sabouraud et Mauclaire.

Prix Bréant, est partagé entre MM. Netter, Thoinot, Gimbert et Berlureaux. — Une mention honorable est attribuée à M. Gaillard.

Prix Godard, est décerné à M. Tourneux.

Prix Serres, est partagé entre MM. Pizon, Sabatier et Letulle.

Prix Park.n, n'est pas décerné cette année.

Prix Bellion, est partagé entre MM. Chabrié et Coustan.

Prix Mège, est accordé à M. Herrgott.

Prix Lallemand, est décerné à M. Trolard.

Physiologie.

Prix Montyon, est partagé entre MM. Laulanié, Abelous et Langlois.

Deux mentions sont accordées, l'une à M. A.-B. Griffiths et l'autre à M. L. Crié.

Prix Lacaze, est décerné à M. D'Arsonval.

Prix Pourat, est accordé à M. Meyer.

Prix Martin-Damourette, est décerné à M. Géraud.

Géographie physique.

Prix Gay. — Etude sur les trajectoires des cyclones venant de l'Amérique du Nord ou des Antilles. Aucun mémoire n'ayant été présenté, la Commission décide que la question sera retirée.

Prix généraux.

Médaille Arago, est accordée à M. Asaph Hall et à M. Barnard.

Prix Montyon (arts insalubres), est décerné à M. Garros et à M. Coquillon.

Des mentions honorables sont accordées à MM. Gréhant, Behrens et de la Roule.

Prix Trémont, est décerné à M. Jules Morin.

Prix Gegner, est attribué à M. Paul Serret.

Prix Petit d'Ormoy (Mathématiques), est décerné à M. Stieltjes.

Prix Petit d'Ormoy (Sciences naturelles), est décerné à M. Marcel Bertrand.

Prix Tchihatchef, est décerné à M. Grégoire Groum Grschimailo.

Prix Gaston Planté, est accordé à M. Blondlot.

Prix fondé par Mme la marquise de Laplace, est décerné à M. Bès-de-Berc, sorti le premier de l'École Polytechnique.

Voici quelques-uns des rapports justifiant la distribution des prix de l'Académie :

Prix La Caze (*Physique*). — Ce prix, que l'Académie décerne tous les deux ans, est attribué cette année, par votre commission, à M. E. H. Amagat.

Les nombreux et intéressants travaux publiés par M. Amagat sont relatifs, pour la plupart, à l'étude des propriétés des gaz et des liquides soumis à de hautes pressions. Une grande partie de ces travaux ont été exécutés loin de Paris et, par conséquent, loin des ressources de toute nature que les savants trouvent dans un grand centre intellectuel scientifique.

Malgré ces difficultés, M. Amagat, en créant de nouveaux appareils, ou en adaptant aux exigences de ses recherches des appareils déjà connus, put aborder de nombreuses questions d'un réel intérêt, dont il a successivement présenté les résultats à l'Académie.

Le premier travail de M. Amagat, relatif à l'influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte, date de 1869; puis il entreprit l'étude de la compressibilité de l'air sous de faibles pressions.

Plus tard, pour arriver à mesurer les hautes pressions auxquelles il soumettait les gaz et les liquides, M. Amagat dut recourir à des manomètres spéciaux ; il fit construire à Lyon et dans un puits de mine à Saint-Etienne un manomètre à air libre, analogue à celui qui avait déjà servi pour les recherches sur les gaz exécutées à Châtillon-sur-Seine, et antérieurement soumises au jugement de l'Académie par l'un de nos confrères.

Jusque-là les expériences de M. Amagat n'avaient pu dépasser 400^{atm} ; pour opérer à des pressions plus élevées, il dut modifier un manomètre inventé par M. Gally-Cazalat et fondé sur le principe de la presse hydraulique, ce qui permet de ramener la mesure de pressions très élevées à celles de pressions directement mesurables par les procedés habituels. Déjà notre confrère M. Marcel Deprez avait indiqué comment, dans des appareils analogues, on peut supprimer la membrane, cuir embouti ou autre, et la remplacer par une couche d'eau très mince.

Pour perfectionner ces appareils, M. Amagat employa, au lieu de l'eau, qui est trop fluide, de l'huile de ricin et de la mélasse. Grâce à cet artifice, il put comprimer des gaz et des liquides à des pressions voisines de $3{,}000^{atm}$.

Quant à la mesure des volumes occupés par les gaz ou les liquides ainsi comprimés, mesures rendues difficiles dans les conditions de l'expérience, M. Amagat les obtint soit par la méthode des contacts électriques, déjà utilisée par M. Tait, soit par la lecture directe faite à travers des cylindres de verre ou de quartz, dont s'était servi M le Dr Regnard dans ses remarquables recherches physiologiques. M. Amagat a étudié ainsi l'air, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique et l'éthy-

lène ; il a appliqué la même méthode à la mesure de la dilatation et de l'élasticité de douze liquides, et, en particulier, de l'eau, des divers alcools, des éthers, du sulfure de carbone, du chlorure de phosphore, etc.

C'est aussi par les mêmes procédés que M. Amagat a constaté et mesuré la variation que subit le maximum de densité de l'eau sous des pressions très élevées.

Les nombres ainsi obtenus ont été réunis dans 70 tableaux, qui constituent des documents importants pour les études théoriques.

L'intérêt de ce genre de recherches est en effet considérable.

Après les travaux d'Arago, de Pouillet, de Regnault, il y avait entre les gaz et les liquides une différence qui semblait essentielle, et ce sont les mémorables travaux d'Andrews qui nous ont permis de comprendre comment la matière peut passer d'une manière continue de l'état gazeux à l'état liquide.

Si donc il nous était donné de pénétrer dans la nature intime de ces fluides, l'influence de la pression et de la température devrait être représentée par une loi unique, embrassant les deux états.

La recherche de cette loi, objet des travaux de Clausus, de Vander Wals, de Sarrau, est loin d'être terminée.

L'importance de ces études est donc incontestable ; elles doivent conduire à l'établissement de la théorie des gaz, que l'on ne pourra fonder qu'en s'appuyant sur des recherches analogues à celles que l'Académie récompense aujourd'hui en attribuant à M. Amagat le prix La Caze.

(CAILLETET, *rapporteur*).

PRIX JECKER (*Chimie*). — M. de Forcrand a débuté par des recherches très intéressantes et très délicates sur les hydrates que forment divers gaz ou composés très volatils, tels que l'hydrogène sulfuré, le chlorure et l'iodure de méthyle. Malgré les grandes difficultés de ces travaux, résultant de l'extrême instabilité des composés nouveaux formés à basse température ou sous pression, M. de Forcrand est arrivé à fixer leur composition, leur tension de dissociaton, leur chaleur de formation, en précisant les conditions dans lesquelles ils se produisent ou se décomposent.

A la suite de ces premiers travaux, et suivant un autre ordre d'idées, M. de Forcrand a entrepris de préparer à l'état de pureté un grand nombre d'alcoolates et de phenolates alcalins, correspondant aux principaux types connus, et de mesurer l'énergie développée par la substitution des métaux à l'hydrogène du groupe hydroxydé des alcools et des phénols, en se servant des méthodes et des procédés imaginés et vulgarisés par M. Berthelot.

Ces recherches comprennent surtout des dérivés sodiques : il importait, en effet, pour rendre les comparaisons possibles entre les énergies développées par divers groupes de composés similaires ou voisins, de choisir un même métal.

Parmi les alcools monohydroxydés, M. de Forcrand a étudié les alcools $C^n H^{2n} + 2 O$ depuis la valeur $n = 1$ jusqu'à $n = 5$. Le glycol éthylénique, la glycérine, l'érythrite, la mannite lui ont fourni les éléments d'investigation se rapportant aux alcools bi, tri et polyvalents.

En ce qui concerne les phénols, M. de Forcrand a fixé son attention sur le phénol ordinaire, les trois benzines bihydroxylées (ortho, méta et para) et le pyrogallol ou phénol trihydroxylés.

En comparant les chaleurs dégagées par la substitution du sodium à l'hydrogène alcoolique ou phénolique dans ces divers groupes de composés, M. de Forcrand est arrivé à cette conclusion imprévue et très simple que la valeur de la fonction alcoolique primaire est sensiblement constante et exprimée par + 32 calories ; ce qui rapproche cette fonction de celle de l'eau.

Pour les alcools secondaires, cette valeur est un peu plus faible et égale à + 30 calories ; celle des alcools tertiaires est de + 28 calories. Les phénols donnent + 39 calories : tandis que les véritables acides en donnent au moins + 50.

M. de Forcrand a donc eu le mérite de préciser, par des nombres définitifs, les notions que l'on possédait jusqu'à lui, touchant l'energie acide des alcools et des phénols, comparée à l'énergie des acides, et il a montré, de plus, que cette énergie constante pour une même classe d'alcools variait un peu suivant que le groupe O H était lié à un groupe CH^2 ou à un groupe CHR, ou encore à un groupe CR^2.

La préparation du matériel nécessaire à ces déterminations thermochimiques a permis à l'auteur d'isoler, dans beaucoup de cas, des produits intermédiaires et des combinaisons moléculaires, analogues aux hydrates saturés.

L'importance des conclusions auxquelles est arrivé M. de Forcrand, la méthode suivie avec persévérance en vue d'atteindre un but général et les difficultés tres grandes qu'il a rencontrées et qu'il a su vaincre, justifient le choix de votre section de chimie, qui vous propose de décerner à M. de Forcrand la moitié du prix Jecker.

Rapport sur les travaux de M. Georges GRINER. — L'étude consciencieuse et détaillée des cas d'isomérie que présentent les composés organiques est la pierre de touche des théories par lesquelles on cherche à représenter la constitution de ces corps.

C'est aux nombreuses vérifications qui ont été faites des formules fondées par M. Kékulé et par Couper sur la quadrivalence du carbone, et sur la faculté que possède cet élément de se saturer partiellement lui-même, et des isoméries qu'elles permettent de prévoir, que ces formules doivent la confiance avec laquelle elles sont maintenant universellement employées.

C'est, d'autre part, à la nécessité d'expliquer des isoméries d'un ordre différent, ne pouvant pas être interprétées par les formules de saturation construites dans le plan, qu'est due la naissance de la stéréochimie. Celle-ci, imaginée d'abord par MM. Le Bel et Van't Hoff, uniquement pour rendre

compte de ce qu'on avait appelé des *isoméries physiques*, c'est-à-dire de l'existence de composés ayant, avec la même composition et des propriétés chimiques identiques, des pouvoirs rotatoires opposés, s'est trouvée par surcroît fournir aussi d'une manière logique et satisfaisante l'interprétation d'isoméries d'une autre nature, qui se rencontrent dans un certain nombre de composés éthyléniques et de composés cycliques.

M. Griner a eu le mérite de comprendre l'importance que présente la vérification expérimentale de ces théories, même après les admirables travaux de M. de Baeyer sur les hydrures des composés à chaîne fermée, et de M. E. Fischer sur les sucres, et le courage de consacrer à cette vérification plusieurs années d'un travail assidu qui ne s'est laissé rebuter par aucune difficulté.

Préparé comme il l'était par des études chimiques sérieuses, commencées sous la direction d'un maître illustre qui unissait à un goût prononcé pour la théorie la plus grande sévérité expérimentale, il ne pouvait manquer d'arriver à des résultats d'un haut intérêt.

M. Griner s'est proposé de reprendre, avec l'aide des lumières pouvant être jetées sur la question par la stéréochimie, l'étude des hydrocarbures non saturés en C6.

Commençant par le biallyle (hexadiène 1.5), dont la découverte est due à MM Berthelot et de Luca, et sur lequel tant de recherches avaient déjà été faites, il reussit à montrer que, contrairement à l'opinion de M. Sabanejew et comme l'avaient admis, sans le démontrer d'ailleurs, MM. Ciamician et Anderlini, l'hydrocarbure, préparé suivant les procédés habituels, est unique. Il fournit bien, par fixation de 4 atomes de brome, deux tétrabromures distincts ; mais ceux-ci sont des isomères stéréochimiques, dont la théorie permet de prévoir l'existence, et dont l'un doit être un composé inactif par nature, l'autre étant un racémique.

La fixation de l'acide iodhydrique donne deux diiodhydrates qui présentent des relations analogues.

Le monoiodhydrate de biallyle, traité par la potasse alcoolique, fournit un hydrocarbure isomérique avec le biallyle que M. Griner désigne par le nom d'*allylpropényle* (hexadiine 1.4) et qui se présente sous deux formes isomériques, ainsi que sa constitution permet de le prévoir. Il donne deux bromures isomériques qui sont tous deux racémiques.

Si c'est le diiodhydrate de biallyle que l'on traite par la potasse alcoolique, on obtient un nouvel hydrocarbure isomérique avec les deux précédents, le dipropényle (hexadiine, 2.4) ; celui-ci fournit trois tétrabromures, constituant autant d'isomères stéréochimiques.

Passant aux hydrocarbures $C^6 H^6$, isomériques par conséquent avec le benzène, M. Griner a fait voir que le bipropargyle (hexadiine 1, 5), tel qu'on l'obtient par l'action de la potasse alcoolique sur l'un ou l'autre des tétrabromures de biallyle, n'est pas un composé unique, mais renferme, à côté du bipropargyle, un hydrocarbure isomérique, l'allylénylallyline (hexadiine 1, 4), qui provient de la transformation du bipropargyle par l'action de la potasse alcoolique, et qu'il est d'ailleurs parvenu à obtenir à l'état de pureté, en partant des tétrabromures d'allypropényle.

Il a découvert encore un autre hydrocarbure isomérique, fort intéressant par ses propriétés, le diméthylbiacétylène (hexadiine 2, 4), qui est solide, fond à 64° et ne fournit pas, comme les deux précédents, de combinaisons métalliques. Il ne donne, ainsi que c'était prévu, qu'un seul tétrabromure.

M. Griner l'a obtenu par deux procédés entièrement différents et rationnels tous deux : d'une part, par l'action de la potasse alcoolique sur les tetrabromures de bipropényle, qui ne fournissent que ce seul composé ; d'autre part, par l'oxydation de l'allylénure cuivreux.

L'hydratation de cet hydrocarbure donne une β-di-cétone, capable d'agir sur les sels de cuivre, en fournissant une combinaison caractéristique.

Une partie des expériences précédentes avait évidemment pour but final la synthèse d'un alcool hexatomique. N'ayant pas réussi dans cette voie, M. Griner en a tenté une autre, qui ne l'a pas davantage conduit à la synthèse cherchée, mais lui a fourni, comme les précédents essais, nombre de résultats importants.

L'hydrogénation de l'acroléine, dans des conditions particulières soigneusement étudiées, lui a donné, par une réaction analogue à celle qui fournit la pinacone, un corps à la fois glycol et hydrocarbure diéthylénique.

Celui-ci, qui théoriquement peut exister sous deux formes isomériques, l'une inactive, l'autre racémique, paraît, d'après toutes ses propriétés, être un composé unique et n'a pu être dédoublé. C'est probablement la forme inactive. Par addition de brome, on obtient trois tétrabromures isomériques, ainsi qu'on pouvait le prévoir, étant donné que lé glycol est inactif. Deux de ces isomères sont inactifs ; le troisième doit être racémique.

L'addition de l'acide hypochloreux transforme le glycol en une dichlorhydrine d'alcool hexatomique, différente de celle obtenue par M. Bouchardat avec la mannite. Il semblait que de là il dût être facile de remonter à la mannite, ou à un isomere ; des difficultés pratiques ont empêché jusqu'ici la réalisation de cette transformation, qui aurait eu tant d'interêt.

M. Griner a été plus heureux à cet égard dans une autre série et en suivant des procédés tout à fait différents, mais en profitant de l'expérience qu'il avait acquise dans ses précédentes recherches.

Il s'est proposé de remonter du divinyle (ou butadiène 1, 3) à l'érythrite, alcool tétratomique non encore reproduit. Le divinyle peut être obtenu par la réduction de l'érythrite à l'aide de l'acide formique. Il se trouve aussi dans les produits de condensation du gaz comprimé ; il a d'ailleurs été fait de toutes pièces par M. Berthelot. Ce carbure qui est unique, bout à 1° ; traité avec précaution par le brome, il donne deux tétrabromures isomériques fondant, l'un à 116°, l'autre à 39° ; mais de ces bromures on ne réussit pas à remonter aux alcools correspondants.

On y arrive, par contre, en suivant la voie détournée que voici : on fixe seulement deux atomes de brome sur le divinyle ; on obtient ainsi un bibromure liquide instable (bouillant à 74° sous 20mm

de mercure), qui se transforme lentement à froid, rapidement à 100°, en un isomère solide, bouillant à 92-93° sous 15^{mm} et fondant à 53-54°.

Ce bibromure traité par l'acétate d'argent en présence d'anhydride à 125-130°, a fourni une diacétine saturée, fixant facilement le brome et donnant une bromodiacétine, qui perd tout son brome par l'action de l'acétate d'argent. Il se produit ainsi une tétracétine, qui est identique avec celle fournie par l'érythrite naturelle, ainsi que le prouvent ses propriétés et la transformation qu'elle subit en étant saponifiée par l'eau de baryte : elle donne l'érythrite avec sa forme cristalline caractéristique.

M. Griner a donc obtenu dans ces conditions une érythrite inactive, identique avec celle de la nature. Il ne s'est pas borné là : conduit à supposer que, dans les opérations à température assez élevée qu'il avait faites, il pouvait y avoir eu transposition moléculaire et formation d'un dérivé autre que celui correspondant réellement à la dibromodiacétine primitive, il s'est efforcé de chercher une voie qui lui permît d'opérer à basse température, et par suite de modifier le moins possible le groupement primitif.

Au lieu de transformer les deux dibromodiacétines que l'on peut obtenir en partant du divinyle en tétracétines par la réaction de l'acétate d'argent, ce qui exige l'emploi d'une température assez élevée, on peut arriver aux alcools tétratomiques, par la conversion des dibromhydrines en dioxydes par l'action de la potasse sèche. L'hydratation de ces oxydes par l'action de l'eau au-dessous de 100° donne les alcools correspondants. L'une des dibromhydrines, celle provenant du bibromure liquide dans lequel se transforme le bibromure instable, en même temps qu'en bibromure solide, donne, dans ces conditions, un oxyde identique avec celui décrit par M. Przibitek et conduisant à l'érythrite ordinaire.

L'autre, dérivée du bromure solide, conduit à un oxyde différent par son point d'ébullition, par son point de fusion, et par toutes ses propriétés. Par hydratation, il fournit un alcool tétratomique, isomérique avec l'érythrite. C'est en effet un corps fondant à 72°, cristallisant en houppes soyeuses très solubles dans l'eau. Il fournit une tétracétine différente de celle de l'érythrite.

Si M. Griner a pu préparer une quantité de ce nouvel alcool tétratomique, suffisante pour bien déterminer ses propriétés et établir son isomérie avec l'érythrite, il n'en a pas eu jusqu'ici à sa disposition la proportion beaucoup plus grande nécessaire pour pouvoir le dédoubler par fermentation, ou pour pouvoir montrer qu'il fournit par oxydation l'acide racémique, comme l'érythrite fournit l'acide tartrique inactif ; mais c'est là une tâche qu'il poursuit en ce moment. Dès maintenant d'ailleurs, il est difficile de douter que cet isomère ne soit le composé racémique, dont l'érythrite naturelle et celle reproduite par lui à l'aide de deux procédés différents sont l'isomère inactif.

Dans cet aperçu rapide des principaux résultats obtenus par M. Griner, il n'a pas été possible d'insister sur la très grande habileté expérimentale dont ce jeune savant a fait preuve, en parvenant à séparer les divers isomères qu'il a rencontrés, et à réaliser les transformations qu'il avait en vue. Il est bien évident d'ailleurs que, s'il n'avait pas été guidé par une théorie qui lui permettait de prévoir les faits presque à coup sûr, et de les interpréter d'une manière logique et cohérente, il lui eût été difficile, sinon impossible, de mener à bien ces recherches qui lui font tant honneur.

A ce double titre de modèle d'exactitude et de soins dans la partie expérimentale, frappante de vues théoriques, qui sont encore contestées malgré les fruits admirables qu'elles ont déjà portés, le travail de M. Griner mérite à un haut degré l'approbation de l'Académie.

En conséquence, la section de Chimie a décidé à l'unanimité de décerner à M. Griner la moitié du prix Jecker pour 1893. (SCHUTZENBERGER, *rapporteur*).

PRIX LA CASE (CHIMIE). — La Commission chargée de décerner le prix La Caze a cru devoir accorder ce prix à M. G. Lemoine.

Les principaux travaux de M. Lemoine peuvent se diviser en trois parties :

1° — Etude des sulfures de phosphore et de leurs dérivés ;
2° — Transformation allotropique du phosphore ;
3° — Recherches sur les équilibres chimiques entre l'hydrogène et la vapeur d'iode.

Dans ses recherches sur les composés du phosphore, M. Lemoine a découvert d'abord le sesquisulfure de phosphore, dont il a étudié avec soin les préparations et les différentes propriétés. Puis, en poursuivant cette étude, il a été amené à préparer une série importante de sels : les sulfoxyphosphites rappelant les sulfoxyarséniates de Cloez et Bouquet et les sulfoxyphosphates de Wurtz. Le trisulfure de phosphore, soumis à l'action des alcalis et des sulfures alcalins lui a fourni les mêmes composés.

Les autres recherches de M. Lemoine sont surtout relatives à la dissociation.

A la suite des travaux de Dulong, de Deville, de M. Berthelot, il s'est produit en France différentes théories qui ont cherché à relier la Chimie à la Mécanique rationnelle. Au milieu de ces essais, la découverte capitale de Deville sur la dissociation a été le point de départ de nombreuses études. Lorsque Deville a rattaché les réactions chimiques aux lois de la vaporisation, il a aidé puissamment à rompre les barrières qui séparaient la Chimie de la Physique. De cette conception sont sorties les belles expériences sur lesquelles sont fondées les lois de la dissociation des systèmes hétérogènes. (*Carbonate de chaux. hydrates salins*) et des transformations allotropiques (*paracyanogène, phosphore*).

Dans cet ensemble de travaux, glorieux pour la France, c'est à M. Lemoine qu'appartiennent les premières études de transformations allotropiques. Tandis qu'en 1865, Hittorf affirmait que la limite de transformation du phosphore effectuée en vase clos est différente, selon qu'on part du phosphore ordinaire ou du phosphore rouge. M. Lemoine comparait, au contraire, dès 1867, cette transformation, à une véritable dissociation. Par des expériences concluantes, délicates et parfois dangereuses,

exécutées toutes à 440°, il établissait que la limite de transformation est la même dans les deux cas, et que la densité des vapeurs émises par les deux variétés du phosphore est identique.

Un autre fait important, mis en évidence par M. Lemoine, est l'influence du temps nécessaire pour arriver à la limite de l'expérience.

Dès 1862, dans un grand travail sur l'éthérification, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles avaient, par des expériences rigoureuses, appelé l'attention des chimistes sur ce sujet. A l'époque des recherches de M. Lemoine, les notions développées par ces deux savants n'étaient pas admises sans discussion. C'est sur cette action du temps que M. Lemoine eut grand soin d'insister. Il expliqua ainsi les résultats contradictoires de Hittorf. De plus, en faisant varier les masses jusqu'à la vaporisation totale du phosphore, M. Lemoine a pu affirmer que : « Si un liquide se vaporise tout entier quand il n'est pas en quantité suffisante pour établir la force élastique de sa vapeur, de même il ne se forme pas de phosphore rouge, quand la quantité de phosphore blanc est insuffisante ».

On sait qu'en reprenant ces recherches sur la transformation allotropique du phosphore et en les généralisant, MM. Troost et Hautefeuille ont été conduits à la théorie des tensions des transformations. Aujourd'hui, toutes ces questions sont devenues classiques, mais nous croyons devoir rappeler les difficultés et les contradictions apparentes de la première heure.

L'étude de M. Lemoine sur les équilibres chimiques entre l'hydrogène et la vapeur d'iode, étude faite à des températures variées, a été publiée de 1874 à 1877.

En établissant les différences profondes qui existent entre les lois de la dissociation d'un système homogène gazeux et les lois de la dissociation d'un système hétérogène, M. Lemoine abordait expérimentalement un problème important. Comme l'avait dit M. Berthelot dans ses recherches sur les éthers, ce n'est que dans les systèmes homogènes qu'il y a « contact parfait et incessant des particules, sans qu'aucune complication secondaire les écarte du champ de l'action chimique, de telle façon que les résultats dépendent uniquement des masses relatives mises en expérience et de la température. »

Dans un système hétérogène (expérience classique de Debray sur le carbonate de chaux), la tension de dissociation est assimilable à la tension des vapeurs saturées. Elle ne dépend pas de la masse totale initiale, et elle est fonction de la température. Au contraire, pour l'acide iodhydrique gazeux, la pression de l'un des composants est fonction non seulement de la température, mais de la masse initialement soumise à la dissociation. C'est là un des résultats les plus importants obtenus par M. Lemoine.

Ce savant s'est d'abord assuré que la limite de décomposition est la même, quand on part soit du gaz iodhydrique, soit du mélange proportionnel d'hydrogène et d'iode. Puis, mesurant avec soin la quantité d'hydrogène devenue libre par dissociation, M. Lemoine a constaté qu'à une même température, dans un même volume, la pression de cet hydrogène dissocié est sensiblement proportionnelle à la pression du gaz iodhydrique initial, c'est-à-dire à la masse soumise à la dissociation.

Ces expériences établissent nettement que les lois des systèmes homogènes et hétérogènes sont différentes.

Après avoir étudié ces questions expérimentalement et en s'appuyant sur cet ensemble de recherches, M. Lemoine a donné une théorie à ses recherches sur le phosphore ; il a suivi dans les détails numériques la comparaison des résultats de la théorie avec ceux de l'expérience, notamment au point de vue de la vitesse de la réaction d'après un poids donné de phosphore.

Nous ne devons dans ce Rapport que rappeler ce travail, ainsi que la théorie mathématique des équilibres chimiques publiée aux *Annales de Chimie et de physique*, en 1882.

L'ensemble de ces recherches, suivies avec méthode, exécutées avec précision, a conduit M. Lemoine à des résultats importants.

Si nous ajoutons à ces travaux différentes notes sur la dissociation du bromhydrate d'amylène sous de faibles pressions, des études sur les hydrocarbures et les alcools supérieurs des pétroles d'Amérique, enfin des recherches générales sur l'action chimique de la lumière, en cours de publication, l'Académie comprendra que votre Commission vous demande à l'unanimité de décerner le prix La Caze à M. Georges Lemoine, examinateur de sortie, pour la chimie, à l'Ecole Polytechnique.

(MOISSAN, *rapporteur.*)

Séance du 26 décembre. — M. LE PRÉSIDENT annonce à l'Académie que, en raison des fêtes du Nouvel An, la séance du 17 janvier sera reportée au mardi.

L'Académie décide que le vote pour le renouvellement annuel du Bureau et de la Commission administrative aura lieu seulement dans la séance du lundi 8 janvier.

— M. BOUQUET DE LA GRYE présente à l'Académie *l'Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1894.

— Note sur la vie et les travaux de Pierre OSSIAN BONNET, membre de l'Académie des Sciences, section de Géométrie, par M. APPELL.

Pierre Ossian Bonnet naquit à Montpellier le 22 décembre 1819. Admis à l'École Polytechnique en 1838, il en sortit des premiers et fut nommé dans le service des Ponts et Chaussées. Mais il donna sa démission d'ingénieur, pour se livrer exclusivement à la science. D'abord répétiteur à Polytechnique, puis examinateur d'admission et enfin directeur des études, il suppléa Chasles dans le cours de géométrie supérieure et fut maître de conférences à l'Ecole Normale. La chaire d'Astronomie de la Sorbonne étant devenue vacante par suite du décès de Le Verrier, il en fut nommé titulaire, et fut chargé en même temps du cours de géométrie descriptive à l'Ecole des Beaux-Arts. En 1877, l'Académie des Sciences de Gottingen le nomma membre correspondant; enfin, en 1883, ses importants

travaux sur la figure de la terre et les cartes géographiques le firent entrer au Bureau des longitudes pour remplacer Liouville comme représentant de l'Académie des Sciences.

Quelques beaux mémoires de Bonnet se rapportent au calcul infinitésimal, à la physique mathématique, à la mécanique rationnelle, à la mécanique céleste ; mais c'est dans le domaine de la géométrie générale considérée comme application à l'analyse; dont les fondateurs furent Euler, Monge et Gauss, que Bonnet a fait ses plus belles découvertes : les méthodes et les résultats qu'on lui doit dans cette partie de la science font de lui un créateur et préserveront son nom de l'oubli.

— Sur le mouvement du cinquième satellite de Jupiter. Note de M. Tisserand.

Ce petit corps est en même temps trop voisin de la planète et trop éloigné des quatres anciens satellites pour que ces derniers lui fassent éprouver des perturbations que les observations puissent révéler. Cependant, l'aplatissement de Jupiter peut apporter dans quelques-uns de ses éléments elliptiques des dérangements susceptibles d'être mis en évidence. C'est surtout dans le déplacement rapide du périjove que l'on pourra constater cet effet.

— Sur la propagation de l'électricité. Note de M. H. Poincaré.

— Vérifications numériques relatives aux propriétés focales des réseaux diffringents plans. Note de M. A. Cornu.

— Remarques sur l'échauffement et l'inflammation des foins. Note de M. Berthelot.

Le développement de chaleur que l'on remarque dans les foins entassés et mal séchés est dû à plusieurs ordres de réactions. En effet, l'herbe humide entassée aussitôt qu'elle est coupée, pourrit sous l'influence de l'excès d'eau. Si on a eu soin de l'étendre de manière à la sécher, elle perd peu à peu son eau, et en même temps se manifestent certains phénomènes d'oxydation produisant un dégagement d'acide carbonique. Quand on entasse le foin insuffisamment sec, il commence à se produire des fermentations proprement dites; puis, la température s'élevant, les micro-organismes périssent, mais la chaleur continue à se développer, il y a absorption d'oxygène, des oxydations se produisent, et l'inflammation finit par avoir lieu.

— Sur la composition des eaux de drainage d'hiver sur les terres nues et emblavées, par M. P. Dehérain.

Pendant l'été, le mètre cube d'eau écoulée d'une terre en jachère nue renfermait 145 gr d'azote nitrique ; pendant quatre mois d'hiver la moyenne pour les eaux de cette même terre est de 92 gr. Il en résulte, d'après la surface des cases à végétation de Grignon, où ont été faites ces expériences, que la perte a été de 81 kil. 185 d'azote nitrique par hectare (les eaux ayant 4 mètres 9) pour les 4 mois d'hiver 1892-1883, c'est-à-dire du mois de novembre au mois de mars suivant, et de 221 k. 8 pour l'année entière. Ces nombres très élevés, se rapportant à un hectare, sont bien au-dessus de la moyenne indiquée par MM. Lawes, Gilbert et Warington, qui indiquent 47 kilogr. en moyenne. Ces divergences sont dues à la trituration des terres des cases, cette trituration provoquant une rapide nitrification. Dans une case où l'on avait semé du ray-grass, on a trouvé une perte de 10 kil. 3. Cette différence énorme ne peut s'expliquer que par ce fait que les nitrates restaient en nature dans les plantes. Ce qu'en effet l'analyse démontre, car ces sels sont emmagasinés dans les tiges et les racines des plantes végétant en hiver, et y restent à l'état provisionnel ; il est donc très important de ne laisser la terre découverte que le moins longtemps possible. La perte d'azote nitrique des terres en jachère est énorme, tandis qu'elle est beaucoup plus faible dans celles qui sont emblavées. La raison en est à la moindre quantité d'eau qui traverse le sol, les plantes vertes en absorbant beaucoup, et l'exhalant ensuite ; en été, les drains coulent peu ou pas du tout et les végétaux évaporent une grande quantité d'eau qu'ils puisent dans le sol. En outre, en hiver, l'activité végétale des plantes est trop faible pour transformer les nitrates en albuminoïdes, et, par conséquent, les gardent en réserve.

Pendant la succession betteraves-blé adoptée dans une grande partie du nord de la France, la terre ne reste découverte qu'après la moisson, et quand on la fait suivre d'une culture dérobée qu'on enfouit seulement en novembre, sur deux ans, la terre n'est découverte que six mois au plus. Dans ces conditions, les pertes sont réduites au minimum ; elles sont beaucoup plus fortes quand on néglige de semer après le blé une plante à végétation rapide ; la terre, en effet, reste alors nue depuis la moisson, en août jusqu'au semis de betteraves en avril, et les eaux qui traversent le sol pendant l'automne et l'hiver entraînent souvent plus de nitrates qu'on n'en introduit dans la fumure des betteraves au printemps de l'année précédente.

— Observations des petites planètes (371) (Charlois 1893 A. D.) (372) (Charlois 1893 A. H. et Charlois 1893 A. I.), faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet et Picart. Note de M. Rayet.

— Rapport verbal sur la réclamation de priorité adressée par M. d'Odiardi à l'Académie des Sciences, relativement aux expériences d'autoconduction de M. d'Arsonval

Il résulte de ce rapport que M. d'Odiardi a eu tort de se plaindre, car si comme M. d'Arsonval, il emploie un solénoïde, comme du reste l'avait déjà fait M. Boudet de Paris, en 1877, les courants auxquels il a recours ne sont pas de même nature que ceux de M. d'Arsonval. Il soumet le malade à un champ *magnétique* se renversant à grands intervalles, tandis que dans le procédé d'Arsonval le malade subit une action *électrique* variant avec une très grande rapidité. Ce n'est pas l'emploi du solénoïde qui caractérise ces méthodes, mais la nature des courants employés.

Si M. D'Odiardi n'est pas content de cette note succincte, mais dont la clarté est quelque peu diffuse, c'est qu il est difficile.

— Analyse des beurres du commerce. Note de M. Violette. En somme, l'auteur de cette communication dit que l'on peut, par la détermination de la densité des beurres à 100°, les classer en trois catégories : beurres margarinés, beurres purs et beurres douteux. La nature de ces derniers peut être fixée par la détermination exacte des acides volatils et au besoin, comme contrôle, des acides fixes.

— MM. Sanson, de Fraysseix, Hergott, Blondlot, Millardet, Bourdelles, Gréhant, Lephay, Pinard et Varnier, Coustan, de Forcrand, L. Bourgeois, Lemoine, Flamant, Kœnigs, Abelous et Langlois, Marcellin Boule, Stieltjes, Corbière, Gorgeu, Schulhof, d'Arsonval, adressent des remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

— Sur le développement approché de la fonction perturbatrice dans le cas des inégalités d'ordre élevé. Note de M. Maurice Hamy.

— Sur la recherche de la partie de l'atmosphère coronale du Soleil projetée sur le disque. Note de M. H. Deslandres.

— Y a-t-il de l'oxygène dans l'atmosphère du Soleil ? Note de M. Duner.

M. Egoroff a montré qu'il y a un spectre d'absorption dû à l'oxygène outre les quatre spectres différents d'émission. Or, ce spectre est représenté dans le spectre solaire par les deux fortes bandes nommées A et B. D'après l'auteur, ces deux bandes seraient d'origine purement tellurique, car elles ne se dédoublent pas dans le balancement que subissent les raies solaires quand, d'après M. Cornu, on fait passer rapidement la fente du spectroscope d'un bord de l'image du soleil à l'autre.

N'y a-t-il donc pas d'oxygène dans le soleil ? Les hypothèses émises à ce sujet paraissent insuffisantes à expliquer le phénomène.

— Nouvelles applications des Tables de latitude croissantes à la navigation. Note de M. E. Guyon.

— Sur les rayons de courbure successifs de certaines courbes. Note de M. René Godefroy.

— Calcul des forces électro-magnétiques suivant la théorie de Maxwell. Note de M. Vaschy.

— Sur la variation diurne de la tension de la vapeur d'eau. Note de M. A. Angot.

Les expériences faites à 300 mètres montrent que, dans les mois de novembre, décembre, janvier, février, la tension de la vapeur d'eau est extrêmement faible (quelques centièmes de millimètre), mais autant qu'on en peut juger, paraît analogue à celle des régions basses en hiver : un minimum le matin, un maximum dans la journée. La variation diurne ne devient notable que dans les huit mois de mars à octobre ; dans tout cet intervalle, elle présente la même forme, mais l'amplitude croît progressi- vement jusqu'en août et décroît ensuite.

— Sur la variation diurne de l'électricité atmosphérique observée au voisinage du sommet de la tour Eiffel. Note de M. A.-B. Chauveau.

La variation diurne de l'électricité atmosphérique se simplifie quand on s'éloigne du sol ; elle ne présente qu'un maximum et un minimum au voisinage de la Tour Eiffel. Le minimum se produit à 4 heures du matin, et le maximum à 6 h. 30; il est en avance de 1 h. 15 minutes sur le maximum observé au voisinage du sol.

— Sur le poids d'un litre d'air normal et la densité du gaz. Note de M. A. Leduc.

Des déterminations précises ont donné pour l'air de Paris, à 0° et à 760^{m}. de pression, une densité égale à 1 gr. 29315. Or les recherches de Regnault et Lord Rayleigh ont donné 1 gr. 2933. En conséquence, il conviendrait de définir comme *air normal* l'air pris hors des villes, en plaine, par un temps calme, et qui contient un peu plus de 232^{m}. d'oxygène en poids, soit très sensiblement 21 centièmes. Le litre défini comme plus haut pèse donc 1 gr. 2932 à 2 ou 3 centièmes de milligramme près. Sa masse est de 1 gr. 2750 sous la pression d'une atmosphère C. G. S. Il résulte de là que vu la variation de la densité de l'air, il est illusoire de rechercher la densité d'un gaz par rapport à l'air avec une précision notablement supérieure à $\frac{1}{1000}$. Aussi l'auteur propose-t-il de prendre l'azote, que l'on peut obtenir pur, et dont la densité serait à Paris de 1 gr. 257 et sa masse 1 gr. 24006, ou mieux 1 gr. 4, à moins de 0 milligr. 1 par défaut.

— Aperçu du système des poids atomiques de précision fondé sur le diamant comme *matière étalon*. Note de M. Hinrichs.

Les unités des poids atomiques en usage depuis un siècle ne répondent plus aux conditions scientifiques auxquelles on a depuis longtemps satisfait en physique. Le Bureau métrique international a adopté les étalons matériels des savants français de la fin du siècle dernier et les congrès des électriciens ont basé leurs unités sur ceux-là.

L'unité de Berzelius pour les poids atomiques est la meilleure, mais elle ne se prête pas à une pesée directe ; l'oxygène ne s'évalue que par différence. Celle que l'on emploie depuis un demi siècle est la plus fautive que l'on puisse proposer. Le poids atomique de l'hydrogène est le plus petit de tous ; les erreurs sont donc multipliées jusqu'à plus de deux cents fois. De plus les déterminations les plus soignées ont démontré qu'il y a encore des différences de 1 pour 100 dans la valeur absolue de cette unité. Le poids atomique de l'argent est donc incertain jusqu'à une unité ; pour le plomb cette incertitude atteint deux unités. Aucun gaz ne peut être adopté comme mètre-étalon ; ce serait prendre un mètre-étalon en gomme élastique, sous une tension définie et à une température donnée. On ne peut pas non plus se servir d'un liquide ; la matière-étalon des poids atomiques doit être solide, compacte, d'une dureté considérable, d'une résistance chimique assez grande pour pouvoir être purifiée par des moyens énergiques. Une seule substance élémentaire présente toutes ces conditions : c'est le diamant. Les déterminations de Dumas sur la combustion du diamant dans l'oxygène donne pour ce dernier 16 comme poids atomique, celui du diamant étant pris égal à 12. L'ignition du spath d'Islande et du carbonate de chaux artificiel a donné aux premiers chimistes Ca = 40 exactement. On a donc ainsi les trois poids atomiques fondamentaux ; l'étalon diamant, le métalloïde se combinant à tous les éléments, l'oxygène et le métal dominant de l'écorce terrestre, le calcium. Cependant pour l'évaluation des halogènes, les déterminations seront plus précises en prenant l'argent, que l'on peut obtenir pur par distillation ou électrolyse.

— Méthode générale pour le dosage volumétrique de l'argent sous une forme quelconque. Note de M. G. Denigès.

Cette méthode s'applique aussi bien aux combinaisons insolubles, qu'aux combinaisons solubles de l'argent. Elle est basée sur la réaction suivante indiquée par Liebig.

$$AzO^3 Ag + 2 CyK = Cy Ag CyK + AzO^3K$$

Cette réaction se produit en présence de l'ammoniaque, et la fin de la réaction est indiquée par la formation de l'iodure d'argent dû à la présence d'iodure de potassium qu'on ajoute comme indicateur. La stabilité des solutions de cyanure de potassium au 1/100, même en présence d un excès d'alcali, permet de pouvoir employer ce réactif avec certitude. On dissout le sel argentique dans 10c.c. d'ammoniaque et 5 cent cubes d'eau à froid ou à une douce chaleur. Pour le ferrocyanure, le bromure et l'iodure, on ajoute en même temps une solution titrée de cyanure de potassium d'environ 1 pour 100, qu'on additionne qu'après solubilisation pour les autres sels, etc. Lorsque la solution est complète, on se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque (5 cc. à 10 cc.) et de 20 cc. de solution cyanique, on ajoute 100 cc. d'eau, un peu d'iodure de potassium, et on verse peu à peu la solution déci-normale d'azotate d'argent, jusqu'à rouge persistant. La différence entre le titre des 20 cc. de cyanure employés et la proportion de solution argentique consommée pour obtenir la réaction indicatrice finale, correspond à une égale quantité de solution déci-normale du composé argentique essayé.

— Sur la stabilité à l'air de la solution de sublimé corrosif au millième. Note de M. Tanret.

Il résulte de cette note que l'air ne décomposerait pas, dans les conditions ordinaires, les solutions de sublimé dans l'eau distillée, tandis qu'il les décompose s'il est chargé de vapeurs ammoniacales.

— Remarques sur les pressions critiques dans les séries homologues de la Chimie organique. Note de M. E. Mathias.

Les pressions critiques π, au moins pour les séries homologues observées, varient suivant une fonction continue du poids total de la molécule comme les densités critiques Δ. Les courbes des pressions critiques peuvent être représentées par des arcs d'hyperboles équilatères, les asymptotes étant parallèles aux axes des coordonnées; elles sont representées par des équations de la forme. $(\pi + a)(n + b) = c$ (1)

a b c sont des constantes numériques variables avec chaque corps, n indiquant le nombre d'atomes de carbone du radical substitué à l'hydrogène. On passe d'une courbe à une autre par simple substitution linéaire de π, pourvu que l'on satisfasse à la condition nécessaire et suffisante. $b =$ const. (2)

Pour les alcools $b = 3$ on a donc la relation : $(\pi + a)(n + 3) = c$ (3).

Pour les séries homologues des éthers composés des alcools saturés, on a la formule

$$\pi = \frac{1}{2}n' + 7,5 + \frac{600}{(n+3)(n'+4)} \quad (4)$$

dans laquelle n' désigne le nombre d'atomes du carbone de l'acide. Le cas des éthers *isomères* s'obtient en éliminant n' entre (4) et la relation. $n + n' =$ const. $=$ K.

— Sur la caséine et le phosphore organique de la caséine par M. A. Béchamp.

Après avoir préparé de la caséine pure par un procédé qui n'est pas donné dans cette note extraite du Mémoire de l'auteur, cette substance a été brûlée en présence d'une quantité déterminée de nitrate de bismuth. La quantité de phosphore trouvée a été de 0,752 pour 100; le soufre déterminé en même temps a été trouvé égal en moyenne à 0,043. La caséine contient donc six éléments.

— Sur l'essence d'estragon ; sa transformation en anéthol. Note de M. Grimaux.

La transformation de l'eugénol en iso-eugénol est due à l'isomèrie des groupements C^3H^5 qu'ils renferment, l'eugénol étant un dérivé allylique, l'isoeugénol un composé propénylique. Les recherches de M. Eykmann indiquent une relation semblable entre le safrol et l'isosafrol. Comme le principe cristallisé de l'essence d'anis, l'anéthol contient un groupe propényle et correspond à l'isoeugénol et à l'isosafrol: il doit exister un isomère renfermant le groupe allyle et bouillant environ 16° à 17° plus bas. Or, si l'on considère les points d'ébullition attribués par Cahours à l'essence d'anis (222°) et par Laurent à l'essence d'estragon (206°), on obtient également une différence de 16°, ce qui ferait penser que cette dernière est un dérivé allylique, et qu'il existe entre ces deux corps les mêmes relations qu'entre l'isoeugénol et l'eugénol. Si ces vues sont exactes, l'estragol devra se transformer en anéthol. L'essence d'estragon non étudiée depuis Laurent et Gerhardt, ne renferme pas d'anéthol. Après avoir soumis le corps à la distillation fractionnée et fait subir quatre rectifications à la partie passant entre 205-215°, on a obtenu un corps bouillant entre 210° 5 et 212° sous 747 m/m 4 de pression. Ni l'essence brute, ni les parties distillees ne se solidifient par un froid prolongé de — 43°, même après addition d'anéthol cristallisé.

Le principe oxygéné de l'essence d'estragon, l'*estragol* $C^{10}H^{12}O^2$, distille donc entre 210° 5 et 212° non corrigé, soit 215°-216° corrigé; l'anéthol passe à 232° (corrigé). La densité de l'estragol est égale à 0,9325 à 15°, son indice de réfraction $nd = 1,523$.

La transformation de l'estragol en anéthol se fait facilement par l'action de la potasse alcoolique concentrée. M. Eykmann a retiré du bétel une essence, le chavicol, dont l'éther méthylique bout à 226°, et qui doit être, d'après ses produits d'oxydation, un isomère de l'anéthol ; cet éther a été transformé en anéthol par la potasse alcoolique. M. Eykmann considère donc ce chavicolate de méthyle comme un isomère allylique de l'anéthol, et de la même formule que l'estragol. Or, le point d'ébullition de ces deux corps est très-peu différent ; en conséquence, ils ne seraient pas des isomères stéréochimiques.

— Présence du camphène dans l'essence d'aspic. Note de M. G. Bouchardat.

L'essence d'aspic, quoique presque entièrement composée de camphre, de linalol et d'un peu de bornéol et isomères, renferme cependant de très petites quantités d'un carbure d'hydrogène bouillant à 158° dont la composition répond à la formule $C^{20}H^{16}$. Après 9 fractionnements de la faible quantité donnée par 4 kilogs d'essence, on a obtenu de 156° à 160°, 9 grammes de produit déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée de + 24° 48′ sous 10° d'épaisseur, 15 grammes entre 160-165° et 25 grammes entre 165-170°. De nouvelles rectifications ont permis de res-

serrer ces fractions entre 156-160° avec une déviation de 29° 10'. Tous les caractères de cette fraction sont ceux d'un térébenthène, mais si l'on fait le monochlorhydrate solide, on constate que le produit dévie le plan de polarisation en sens inverse du carbure qui lui a donné naissance [α] D. = 20° 15'. — Or c'est là un caractère des camphènes actifs. Pour isoler ce camphène, on traite le monochlorhydrate par l'acétate de potasse en solution alcoolique à 80° ou 100°. Quand le mélange s'éclaircit, ce qui indique la fin de la réaction, on en retire par distillation dans le vide un carbure passant entre 80 et 100° sous 5 centimètres de pression et se prenant en masse à — 20°. Il possède l'odeur caractéristique du camphène. Il bout à 158-160° et fond à 49°. Les parties moins pures du carbure passant au-dessous de 158 et au dessus de 160, ont été soumises à l'action de l'acide formique. Il s'est produit du diterpylène et des éthers formiques qui, saponifiés par la potasse, donnent à la distillation de l'eucalyptol passant à 175°. La plus grande partie du produit passe entre 200° et 215° et présente tous les caractères du bornéol inactif. Cette dernière réaction, c'est-à-dire formation du bornéol inactif par l'action de l'acide formique, est caractéristique des camphènes.

— Sur les carbures volatils de l'essence de valériane. Note de M. Oliviero.

— L'essence de valériane sauvage renferme simultanément deux carbures $C^{20}H^{16}$ bouillant tous les deux à 157-158°, un camphène faiblement levogyre et du térébenthène gauche, ainsi qu'une certaine quantité de citrène.

— Contribution à l'étude des ptomaïnes. Note de M. Oechsner de Coninck.

L'oxydation ménagée, au moyen du permanganate de potasse, d'une ptomaïne pyridique $C^{10}H^{15}Az$ dont l'étude chimique a été présentée en 1888-1891 à l'Académie, donne un acide pyridinocarbonique identique à celui de la nicotine et d'autres alcaloïdes volatils.

— Influence de certaines causes sur la réceptivité. Associations bactéridiennes. Note de M. V. Galtier.

— Toxicité du sang de vipère (vipera aspis). Note de MM. C. Phisalix et G. Bertrand.

Il résulte de cette note que le sang de vipère contient des principes semblables à ceux du venin, doués comme ceux-ci d'une grande activité physiologique, et provenant sans doute de la sécrétion interne des glandes. La présence de ces principes toxiques dans le sang doit être considérée comme la véritable cause de l'immunité de la vipère pour son propre venin.

— Modifications du pouvoir émissif de la peau sous l'influence du souffle électrique. Note de M. Lecercle.

— Influence du fer sur la végétation de l'orge. Note de M. P. Petit.

Il semble d'après les résultats expérimentaux que les sels de fer au minimum soient parfaitement absorbés par l'orge, au même titre que le fer à l'état organique, et qu'ils amènent comme ceux-ci une assimilation plus intense d'azote. Au contraire, le sulfate ferrique agit comme un véritable poison. Ce résultat montre qu'on peut élever quelques doutes sur l'opinion généralement admise, de la nocuité de sels ferreux dans le sol, ces sels devenant inoffensifs lorsqu'ils sont peroxydés.

— Influence de l'écorcement sur les propriétés mécaniques du bois. Note de M. Emile Mer.

On peut conclure des essais faits sur l'écorcement que le bois de chêne écorcé ne differe du bois normal de cette essence ni par la composition chimique, ni par la structure, ni par la densité, ni par la proportion plus grande de bois parfait. A tous les points de vue, est inexacte l'interprétation de Buffon relativement aux expériences faites sur l'écorcement du bois avant l'abatage, interprétation qui faisait considérer cette opération comme augmentant les propriétés mécaniques et la résistance à la rupture.

— Sur la dessiccation naturelle des graines. Note de M. Henri Coupin.

— Sur les lits oolithiques du tertiaire parisien. Note de M. Gustave F. Dolfus.

Séance du 2 janvier 1894. — Etat de l'Académie au 1er janvier 1894.

Sciences mathématiques. — 1re *Section.* — *Géométrie.* — MM. Hermite, Jordan, Darboux, Poincaré, Picard, Appell.

Section II. — *Mécanique.* — MM. Résal, Lévy (Maurice), Boussinesq, Desprez (Marcel), Sarrau, Leauté.

Section III. — *Astronomie.* — MM. Faye, Janssen, Lœvy (Maurice), Tisserand, Wolf, Callandreau.

Section IV. — *Géographie et Navigation.* — MM. d'Abbadie, Bouquet de la Grye, Grandidier, de Bussy, Bassot.

Section V. — *Physique générale.* — MM. Fizeau, Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier.

Sciences physiques. — *Section IV.* — *Chimie.* — MM. Frémy, Friedel, Troost, Schützenberger, Gautier, Moissan.

Section VII. — *Minéralogie.* — MM. Daubrée, Pasteur, Des Cloizeaux, Fouqué, Gaudry, Mallard.

Section VIII. — *Botanique.* — MM. Duchartre, Naudin, Trécul, Chatin, Van Tieghem, Bornet.

Section IX. — *Economie rurale.* — MM. Schloesing, Reiset, Chauveau, Dehérain, Duclaux.

Section X. — *Anatomie et zoologie.* — MM. Blanchard, De Lacaze-Duthiers, Milne-Edwards, Sappey, Ranvier, Perrier.

Section XI. — *Médecine et chirurgie.* — MM. Marey, Brown-Séquard, Bouchard, Verneuil, Guyon, Potain.

Secrétaires perpétuels. — M. Bertrand (Joseph) pour les sciences mathématiques ; M. Berthelot, pour les sciences physiques.

Secrétaire perpétuel honoraire. — M. Pasteur.

Académiciens libres. — MM. le baron Larrey, de Lesseps, Damour, de Freycinet, Haton de la Goupillière, de Jonquières, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel.

Associés étrangers. — MM. Tchebschef, Thomson, Bunsen, Helmholtz, Van Beneden, Lister, Nordenskiöld (baron de).

Correspondants. — Sciences mathématiques. — Section 1re. — Géométrie. — MM. Neumann, Sylvester, Weierstrass, Brioschi, Salmon, Sophus Lie.

Section II. — Mécanique. — MM. Beltrami, Sire, Considère, Amsler, Vallier, Riggenbach.

Section III. — Astronomie. — MM. Hind, Cayley, Struve, Lockyer, Higgins, Newcomb, Stephan, Hall, Gylden, Schiaparelli, Gould, Langley, Auvers, Rayet, Perrotin.

Section IV. — Géographie et navigation. — MM. Richard. David (abbé), Teffé (baron de), Serpa Pinto (da Rocha de). Grimaldi (prince de Monaco), Manen, de Tillo.

Section V. — Physique générale. — MM. Stokes, Crova, Rayleigh (baron), Amagat, Raoult, Rowland, Wiedemann, Bichat.

Sciences physiques. — Section VI. — Chimie. — MM. Marignac, Frankland, Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Reboul, Bœyer, Haller, Kékulé, Roscoé.

Section VII. — Minéralogie. — MM. Hall, Prestwich, Gosselet, Scacchi, Suess, Pomel, Geikie.

Section VIII. — Botanique. — MM. Hooker, Pringsheim, Saporta (marquis de), Clos, Sirodot, Grand' Eury, Agardh, Millardet, Mastiers, Treub.

Section IX. — Economie rurale. — MM. Marès, Lawes, Demontzey, Gilbert, Lechartier, Ménabréa (comte de), Houzeau, Arloing, Hellriegel.

Section X. — Anatomie et zoologie. — MM. Lovën, Steenstrup, Dana, Huxley, Vogt (Carl), Agassiz, Faure, Cotteau, Marion.

Section XI. — Médecine et chirurgie. — MM. Virchow, Ollier, Tholozan, Hannover, Paget, Lépine, Ludwig, Rollet.

— Note sur un problème de mécanique, par M. J. Bertrand.

— Sur l'équation aux dérivées partielles qui se rencontre dans la théorie de la propagation de l'électricité. Note de M. Picard.

— Etude chimique sur la nature et les causes du verdissement des huîtres. Note de MM. Ad. Chatin et A. Muntz.

M. Berthelot, à la suite de recherches faites sur les instances de Coste, démontra: 1°) qu'il n'y avait aucun rapport de composition entre le vert des huîtres et la chlorophylle des plantes ainsi qu'avec les diverses autres matières colorantes connues, tant des animaux que des végétaux; sur ce point, la discussion était donc close; 2°) que les huîtres contiennent du fer ; 3°) que les vases renferment du sulfure de fer auquel elles doivent leur couleur noire. Le présent travail a pour but de confirmer ces deux dernières conclusions. La recherche du fer dans l'huître montre que c'est dans les branchies que cet élément est le plus abondant. La quantité y est généralement le double de celle qui se trouve dans le reste du corps. Les proportions qui correspondent à une forte verdeur paraissent être de 0,07 à 0,08 pour 100 de la matière sortie des branchies. Chez les huîtres brunes, la quantité de fer est au moins égale ou sinon supérieure à celle contenue dans les huîtres vertes. Du reste les recherches de M. J. Chatin ont démontré que la coloration des huîtres est due à un pigment fixé sur de fins granules protoplasmiques, ordinairement renfermés eux-mêmes dans de grandes cellules disposées symétriquement sur deux rangées dans les papilles branchiales, et qu'il a nommées *macroblastes*. Il est à noter que bien que la coloration verte des huîtres résiste aux dissolvants de la chlorophylle et de l'hematosine, elle renferme comme celles-ci une forte proportion de fer. Au point de vue de l'hygiène, il n'est pas inutile de signaler ce double fait: richesse en fer du pigment coloré, et fixation de ce pigment sur des granules très azotés.

La vase des huîtrières a quelques caractères communs, mais présente aussi des différences de composition suivant les localités, soit qu'il s'agisse de claires à huîtres vertes ou de parcs à huîtres ordinaires, savoir à branchies plus ou moins brunes. On est surtout frappé de la quantité de sulfure de fer et aussi de protoxyde contenue dans les vases, sulfure et protoxyde qui seront remplacés après le parquage et sesquioxyde ferrique dont la proportion est ici comparable à celle des terres les plus ocreuses du continent. La chaux, ordinairement assez considérable pour être représentée par une moyenne de 50 à 200 pour 1000 de vase sèche, est surtout à l'état de sulfate que les huîtres sauront utiliser à la formation de leurs coquilles. Quelques vases ne contiennent même pas de carbonate, telles que celles du Croisic et de Saint-Jean de Luz.

— M. J. Mastelski adresse d'Instar (Russie), un mémoire « sur l'existence de deux forces contraires dans les corps gazeux ».

— La Société mathématique de Moscou adresse une invitation à l'Académie, pour la séance dans laquelle doit se réunir le neuvième congrès de naturalistes et médecins russes le 21/9 janvier 1894, à l'occasion du 20e anniversaire de la Société.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un volume de M. Ernesto Césaro intitulé « Corso di Analisi, con introduzione al calcolo infinitesimale. »

— MM. Netter, Michel, Dubois, J. Morin, Neumann, Amagat, adressent des remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

— Détermination graphique du point à la mer. Note de MM. Louis Faye et Rollet de l'Isle.

— Régulation des compas par des observations de force horizontale. Note de M. Caspari.

— Sur un nouvel isomère de la cinchonine. Note de MM. E. Jungfleisch et Léger.

Si l'on maintient à l'ébullition pendant 24 heures 200 gr. d'alcool à 50 centièmes tenant en dissolution 10 grammes de bromhydrate d'hydrobromocinchonine, plus de la moitié de celle-ci est détruite. On peut agir directement sur la base isolée. Ainsi donc la présence d'un alcali n'est pas nécessaire pour amener une transformation de la molécule de la cinchonine. Parmi les produits de décomposition on trouve de la cinchonifine, de la cinchoniline, de l'apocinchonine et une nouvelle base, la *cinchonine* δ dont le chlorozincate est très soluble. Cet alcaloïde, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acétone; l'éther qui la dissout assez abondamment

quand elle vient d'être précipitée de ses sels, la laisse déposer peu à peu en longues aiguilles. La cinchonine fond à 150° ; elle est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire à 17° en solution dans l'alcool à $1\frac{97}{100}$ dans la proportion de 1 % est (α) D = + 125; 2° en dissolution dans l'eau au centième, et avec addition de 2 HCl elle donne α D = + 176°9 et avec addition de 4 HCl α D = + 178° 2. Les sels de cinchonine Δ sont très solubles dans l'eau.

— Sur les ophites des Pyrénées Occidentales. Note de M. Stuart Menteath.

— Sur la composition des eaux de la Dranse, du Chablais et du Rhône à leur entrée dans le lac de Genève. Note de M. A. Delebecque.

— La moyenne des matières dissoutes dans l'eau de la Dranse a été de 0 gr. 35 en hiver, 0, 18 au printemps, 0, 30 en été et 0, 25 en automne ; pour le Rhône, le maximum a été en février 0, 354 et le minimum en juillet 0,092. Les analyses ont eu lieu du 30 décembre 1891 au 5 juin 1893 pour la Dranse, et du 19 septembre 1892 au 1er octobre 1893 pour le Rhône. En tenant compte du débit du Rhône et des autres affluents du lac, on trouve approximativement un apport de 750.000 tonnes de matières fait par le Rhône seul et, et de 1.500.000 tonnes pour tous les affluents réunis.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 8 Novembre 1893.

M. Oscar Scheurer ajoute une rectification à sa note sur les dérivés de fécule de MM. Siemens et Halske. Il en sera tenu compte avant le tirage du Bulletin.

M. Léo Vignon adresse au comité une note « Sur les différentes théories relatives aux phénomènes de teinture ». C'est le complément d'un travail qui a déjà paru au Bulletin. Cette note est lue en séance et commentée par MM. Rosenstiehl et Nœlting.

M. Rosenstiehl fait remarquer que la partie qui paraît nouvelle dans la note de M. Léo Vignon, c'est le rôle que l'auteur attribue à la dissociation. Ce phénomène est en effet de nature à faciliter l'exercice de l'affinité entre la fibre textile et la matière colorante, quand celle-ci possède la constitution des sels. Dans le cas contraire, c'est par voie de double décomposition que se produit l'action chimique entre la matière colorante et la fibre textile. L'auteur ne mentionnant qu'en passant ce cas, il lui paraît utile d'insister sur ce point, c'est que dissociation et double décomposition jouent leur rôle et que l'une exclut l'autre.

M. Rosenstiehl trouve en conséquence les conclusions de l'auteur trop exclusives. Dire que le caractère général des substances teintes « réside dans la formation d'une combinaison chimique plus ou moins *dissociée* ou *dissociable* par divers dissolvants » n'ajoute aucune donnée nouvelle à nos connaissances.

En effet, si comme le dit M. Léo Vignon, la combinaison est *dissociée,* c'est qu'il n'y a plus combinaison, par conséquent plus de teinture.

Mais il est d'accord avec l'auteur quand il dit que la combinaison colorée est *dissociable.* L'expérience de tous les jours n'en donne que trop de preuves.

Il est aussi d'accord avec M. Léo Vignon, quand il trouve fort discutable l'objection que les partisans de la théorie mécanique de la teinture opposent à la théorie chimique, savoir : que la combinaison chimique ne peut être prouvée, parce que cette combinaison n'est pas obtenue au moyen de proportions définies. Prenant pour exemple une pièce d'argent colorée par sulfuration, il montre qu'il y a indubitablement combinaison chimique en proportions définies entre le soufre et l'argent, mais que la combinaison ne s'étend qu'à une faible épaisseur ; il fait remarquer qu'il y a en outre adhérence du sulfure d'argent au métal. Faisant ensuite le parallèle entre cet exemple et la teinture de la fibre, il conclut en montrant que la théorie chimique et la théorie mécanique ne considèrent qu'un côté de la question, tandis que l'analyse à laquelle il vient de se livrer prouve, sans faire aucune hypothèse, que la cohésion et l'affinité concourent toutes deux à produire la teinture ; et dans certains cas, où l'action chimique est douteuse, la cohésion seule intervient comme force.

L'impression de la note de M. Vignon est votée.

M. Albert Scheurer signale une note « sur quelques propriétés des oxydes de plomb » publiée par M. Bonnet dans le compte rendu de l'Académie des Sciences du 6 octobre 1893. M. Scheurer fait remarquer que les plombites ont été employés depuis très longtemps et qu'on a renoncé à les appliquer à la teinture parce que le mordant se sulfure trop facilement. Cette observation est confirmée par plusieurs documents.

M. Horace Kœchlin prie le comité d'insérer au procès-verbal la note suivante : *Bromogallol sulfité, sa teinture en rose sur mordant de cérium.* Le bromogallol (acide dibromogallique) est

employé en médecine contre certaines maladie des nerfs. Traité par le bisulfite de soude, ce corps donne une combinaison bisulfitée dont la solution aqueuse additionnée d'ammoniaque et déposée sur un tissu, donne une tache rose qui peut aller jusqu'à la nuance cuivre. Quand on teint, en bromogallol sulfité, de la toile mordancée en divers oxydes, on constate que le mordant de cérium se colore en rose assez foncé; ce rose passe, à la longue, au cuivre.

MM. Dépierre et Bœtsch prient le comité de chimie de prendre connaissance du contenu du pli cacheté n° 373, déposé le 12 mai 1883 et ouvert en séance le 26 juillet 1893.

Les auteurs indiquent un « procédé pour rendre les râcles presque inattaquables aux couleurs acides et en général diminuer l'effet des couleurs quelconques.»

Le procédé consiste à bien dégraisser les râcles, puis à les plonger pendant une demi-heure dans une dissolution de chlorure de palladium à $\frac{1}{1000}$. Il se forme un dépôt de palladium qui protège l'acier partout, excepté sur le tranchant.

Plusieurs membres font observer qu'un simple vernissage à la gomme laque produit le même effet.

Séance du 13 *décembre* 1893.

Un pli cacheté (n° 725) de M. Ch. Lauth, déposé le 22 mars 1893 et ouvert en séance le 29 novembre 1893, est communiqué aux membres du comité de chimie. Il renferme un travail sur les *acides diméthyle-amido-benzoïques,* dont l'impression est votée.

M. Lohmann, à Chemnitz, envoie un échantillon d'une encre à marquer les chefs de pièces. Cette encre devant résister aux manipulations du blanchiment et de la teinture, est soumise à l'examen de M. Schæffer.

Le comité reçoit pour le concours aux prix un ouvrage comprenant la nomenclature de tous les dérivés de la naphtaline classés en une série de tableaux. — Ce travail sera soumis à l'examen de M. Wyss et de M. Binder, qui sont nommés rapporteurs.

Le comité vote l'impression d'une note de M. Horace Kœchlin qui a trait à la solubilisation des gommes de l'Inde insolubles. En chauffant pendant quatre heures au bain-marie, à 80°:

400 gr. gomme concassée,
1 lit. eau,
60 cc. eau oxygénée à 12 vol.,

on obtient une dissolution. Quand on prend trop d'eau oxygénée, la gomme devient complètement liquide. La dissolution jaunit la laine au vaporisage ; on peut remédier à cet inconvénient en y ajoutant une petite quantité de bisulfite de soude.

On peut obtenir un bon épaississant en chauffant pendant une heure à l'ébullition :

500 gr. graines de lin,
1.000 cc. eau,
250 cc. acide acétique.
8 à 10 cc. eau oxygénée (12 vol.).

La proportion d'eau oxygénée varie suivant les qualités de graines. Après tamisage, on peut utiliser les graines pour en extraire l'huile.

M. Stœcklin fait observer à ce sujet que les gommes, quelque blanches qu'elles soient, brunissent quand on les chauffe à partir de 70°.

M. Edouard Doll envoie, au nom de la « Allgemeine Electricitäts-Gesellschaft », une série d'objets confectionnés avec une matière isolante nouvelle, la *stabilité.* Les membres du comité sont priés de soumettre la *stabilité* à différents essais, pour se rendre compte de sa résistance à l'eau bouillante, aux acides, aux alcalis et aux agents qui altèrent généralement le caoutchouc ou l'ébonite.

M. Nœlting propose de faire l'achat du nouvel ouvrage de Lehne : *Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe.* Cet ouvrage renferme la nomenclature de toutes les matières colorantes qui se trouvent dans le commerce. A côté du nom de chaque produit se trouve le mode de préparation, la formule rationnelle, le nom de son auteur, les propriétés tinctoriales, les réactions et enfin un échantillon teint. C'est une table des matières raisonnée, appelée à rendre les plus grands services aux chimistes qui s'occupent des colorants et de leurs applications.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 627 MARS Année 1894

ÉTUDES SUR LA FERMENTATION DES MÉLASSES

Par M. le D[r] Jean Effront, de Bruxelles.

L'emploi des mélasses comme matières premières en distillerie, donne lieu fréquemment à de sérieux mécomptes. Certaines mélasses, quoique très riches en sucre, ne fournissent qu'un médiocre rendement en alcool. Leur fermentation n'est pas régulière ; dès le début, on remarque des phénomènes anormaux, le travail subit rapidement un ralentissement très sensible, et au moment où il a complètement cessé, on trouve encore dans le moût des quantités notables de sucre non transformé.

On observe un fait caractéristique dans la fermentation de ces mélasses, on constate presque toujours un rapport normal entre la proportion du sucre disparue et la quantité d'alcool qui s'est formée ; le mauvais rendement en alcool provient uniquement de ce qu'une partie du sucre n'a pas été transformée par le ferment.

Dans une mauvaise fermentation, lorsqu'on a fait usage de mélasses ordinaires, ce rapport entre le sucre disparu et l'alcool formé est beaucoup moins régulier. Dans ce dernier cas, on établit toujours une perte d'une partie du sucre et de l'alcool ; elle doit être attribuée à la mauvaise qualité de la levure, ou à des ferments qui vivent au détriment du sucre et de l'alcool.

Le mauvais rendement avec les mélasses ordinaires doit être considéré comme un accident fortuit provenant de causes extérieures ; avec les mélasses spéciales, difficilement fermentescibles, ce mauvais rendement devient une règle et la cause est inhérente au produit.

Si l'on considère que les sucres contenus dans deux espèces de mélasses sont absolument identiques, on se demande qu'elle est la cause de l'arrêt dans la fermentation de ces mélasses ; la connaître et pouvoir y remédier efficacement est une question qui, non seulement présente un intérêt au point de vue théorique, mais qui aurait une importance capitale pour la pratique.

MM. Dubrunfaut, Néale et d'autres chimistes l'ont abordée à diverses reprises, et à l'heure actuelle, l'opinion qui prédomine, est celle qui considère cet arrêt de fermentation comme provoqué par un acide volatil et par des acides nitrés que contiennent certaines mélasses, à l'état de sels. Cette opinion est basée sur ce que ces acides libres manifestent une action très défavorable sur les levures de bière et qu'introduits dans un moût, même à de très petites doses, ils modifient la fermentation alcoolique en la ralentissant d'abord, et en l'arrêtant complètement par la suite.

Ces acides se trouvent dans les mélasses dans des proportions très variables, et les mélasses difficilement fermentescibles sont celles qui en renferment les plus fortes proportions.

Si l'hypothèse admise est l'expression de la réalité, nous nous trouvons donc en présence d'une cause unique à laquelle il serait facile de remédier. Pour rendre ces mélasses propres au travail de la distillerie, il suffira d'empêcher l'action de ces acides nitrés et organiques, et comme ils sont volatils, on pourra les éliminer par la chaleur.

Comme on a constaté que les sels de ces acides ont une importance bien moindre, on a conseillé de neutraliser avec de la chaux les acides qui se forment pendant la fermentation.

Les diverses méthodes qui ont été conseillées pour le travail avec ces mélasses, sont toutes en réalité basées sur l'élimination ou la neutralisation de ces acides ; les manipulations diffèrent, mais le but de tous les procédés mis en œuvre est invariablement le même : éviter la présence de ces acides libres.

Au lieu de travailler avec des moûts acides, comme on le fait ordinairement, on emploie généralement l'une des trois méthodes suivantes pour rendre les mélasses plus fermentescibles.

1° On neutralise exactement les mélasses avant de les mettre en fermentation, et on évite soigneusement tout excès d'acide ;

2° On ajoute à la dissolution de mélasse un excès d'acide sulfurique, et on soumet le mélange à une ébullition prolongée qui doit chasser les acides mis en liberté;

3° On acidifie la dissolution de mélasse, on la fait bouillir et on neutralise les dernières traces d'acide avec du carbonate de calcium.

Il est évident que, si par l'un des moyens indiqués, on arrive réellement, dans tous les cas, à rendre les mélasses plus fermentescibles, le remède lui-même indique l'origine de ces irrégularités et les causes de cette fermentation anormale ne pourront être mises en doute.

Malheureusement, il n'en est pas tout à fait ainsi. J'ai eu l'occasion de constater, à différentes reprises, que les moyens indiqués ne sont pas infaillibles; ils conduisent parfois à de bons résultats ; mais aussi, bien souvent, ils ne réussissent pas.

Ces insuccès m'ont amené à quelques recherches et expériences ayant pour but une élucidation plus complète de cette question.

A cet effet, je me procurai un certain nombre de mélasses de différentes provenances, et je les soumis à la fermentation alcoolique. J'en choisis cinq échantillons qui m'avaient paru offrir de la résistance aux ferments, et je fis choix de deux autres échantillons parmi les mélasses dont la fermentation s'était accomplie normalement. Je les ai désignés par nos 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Les cinq premiers sont des mélasses à fermentation difficile ; les deux derniers, 6 et 7, au contraire, ont donné lieu à une fermentation dont la marche fut régulière et les résultats excellents ; ils devaient servir de témoins.

Tout d'abord, il me parut intéressant de déterminer les quantités d'acides volatils contenues dans ces diverses mélasses. Cette évaluation se fit de la manière suivante :

100 grammes de mélasse furent dissous dans de l'eau distillée et additionnés d'acide sulfurique pur en grand excès. Le mélange fut soumis à une distillation prolongée pendant six heures ; de temps à autre, la partie du liquide qui s'était volatilisée fut remplacée par de l'eau distillée. L'acidité des produits de la distillation fut prise au moyen d'une solution de soude normale, et exprimée comme si elle se rapportait à de l'acide sulfurique :

Ces déterminations furent faites pour les sept échantillons dans les mêmes conditions, elles me fournirent les chiffres ci-après :

Pour 100 parties de mélasse de l'échantillon	On a trouvé une quantité d'acide volatil correspondant à	
N° 1	0,65	d'acide sulfurique.
N° 2	0,74	—
N° 3	1,20	—
N° 4	0,26	—
N° 5	0,42	—
N° 6	0,54	—
N° 7	0,73	—

Rappelons-nous, tout d'abord, que les cinq premiers numéros se rapportent à des mélasses fermentant difficilement, et que les deux derniers sont des mélasses ordinaires qui fermentent régulièrement et qui servaient de témoins.

Si maintenant nous envisageons la concordance de ces chiffres, nous nous apercevons immédiatement qu'elle n'existe pas.

Un seul des cinq premiers échantillons le n° 3, a donné une quantité d'acides volatils relativement assez grande ; pour les quatre autres, la proportion d'acide ne dépasse guère celle fournie par les deux échantillons témoins. Les nos 4 et 5 même ont donné une quantité d'acide beaucoup moins élevée que les témoins 6 et 7. Cette diminution est surtout remarquable pour le n° 4.

Les résultats de ces essais tendent à prouver qu'il n'existe pas de rapport direct entre la teneur en acides volatils et la fermentescibilité des mélasses.

Il est possible que, dans certains cas, la faculté de fermenter soit diminuée ou annihilée, pour certaines mélasses, par suite de la présence de proportions assez considérables de ces acides volatils ; mais il est évident que cette acidité n'est pas la seule cause qui entrave la fermentation de ces mélasses spéciales.

Le bien-fondé de cette manière de voir a été confirmé, du reste, par les expériences suivantes :

J'ai pris 100 grammes de mélasse de chacun des cinq premiers échantillons et je les ai dissous dans une proportion déterminée d'eau distillée ; à chaque dissolution j'ai ajouté 1 gramme d'acide sulfurique et après un parfait mélange, elle a été divisée en deux parts bien égales, j'ai ainsi obtenu deux séries des mêmes échantillons.

La première série fut mise à fermenter directement, la seconde ne le fut qu'après une ébullition préalable assez longuement prolongée.

En comparant les quantités d'alcool obtenues et les proportions similaires de sucre non transformé, dans les échantillons similaires des deux séries, je n'ai constaté de différence sensible, en faveur de l'ébullition préalable, que dans un seul cas : c'était pour la mélasse n° 3, qui contenait une proportion assez considérable d'acide.

Dans une autre série d'expériences, j'ai cherché à déterminer l'influence de l'acidité des mélasses sur le rendement en alcool.

A ces fins, j'ai prélevé un poids déterminé de mélasse des sept échantillons, et après dissolution dans de l'eau distillée, j'ai neutralisé exactement la solution.

Celle-ci fut partagée en diverses parts qui reçurent chacune une proportion différente d'acide sulfurique ; elles furent alors amenées à 20° Balling et mises à fermenter, avec 10 grammes de bonne levure par litre, pendant 4 jours à une température de 30° centigr.

J'avais, au préalable, déterminé la teneur en sucre de chaque mélasse ; le rendement en alcool fut calculé en litres d'alcool pour 100 kilogrammes de sucre contenu dans les mélasses.

RENDEMENT EN ALCOOL, EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ACIDE SULFURIQUE

N.-B. — Les chiffres indiqués expriment le nombre de litres d'alcool en rapport avec 100 kilogr. de sucre

ÉCHANTILLONS	QUANTITÉS D'ALCOOL OBTENUES APRÈS ADDITION DE				
	0 p. 0/0 d'acide sulfurique.	0,1 p. 0/0 d'acide sulfurique.	0,6 p. 0/0 d'acide sulfurique.	1,5 p. 0/0 d'acide sulfurique.	1,8 p. 0/0 d'acide sulfurique
N° 1	51.		53.2	55.	
N° 2	53.		54.	54.9	55.
N° 3	51.8		52.	51.	
N° 4	49.		53.	55.	54.2
N° 5	53.		56.	56.2	55.4
N° 6	57.	57.6	58.1	57.8	57.3
N° 7	57.3	57.5	59.4	58.6	57.6

Les résultats consignés dans ce tableau permettent d'émettre les déductions ci-après :

1° *Les solutions neutres de mélasses fermentent beaucoup moins bien que ces mêmes solutions acides ; cette règle s'adapte aussi bien aux mélasses ordinaires qu'aux mélasses dont la fermentation est difficile.*

Il suffit de comparer les chiffres de la première colonne avec ceux de la troisième pour qu'il n'y ait pas de doute à cet égard.

2° *Pour les mélasses normales, la quantité d'acide sulfurique la plus favorable est celle qui correspond à une addition de 0,6 d'acide sulfurique pour 100 de mélasse.*

Les rendements d'alcool fournis par les mélasses n° 6 et n° 7 sont, sous ce rapport, des plus démonstratifs. En solution neutre, ces mélasses fournirent respectivement 57 et 57, 3 litres d'alcool pour 100 kilos de sucre ; avec 0,6 d'acide pour 100 de mélasse, le rendement s'éleva à 58,1 et 59,4 litres pour retomber à 57,3 et 57,6 dès qu'on augmentait l'acidité.

3° *Les doses de 1,5 et 1,8 d'acide pour 100 de mélasse sont manifestement nocives pour les mélasses normales, tandis que ces mêmes doses ont une influence favorable pour les mélasses à fermentation difficile.*

Les mélasses n° 4 et n° 5 comparées aux mélasses n° 6 et n° 7 ont fourni, sous ce rapport, des données très justificatives. Pour les premières, il y a eu une augmentation réelle d'alcool; pour les secondes, la diminution fut très sensible.

Cette dernière conclusion doit attirer notre attention d'une façon toute spéciale. Etant donné que les expériences ont été faites pour tous les échantillons de mélasses avec les mêmes levures et dans les mêmes conditions, il est surprenant qu'une quantité déterminée d'acide, qui généralement produit une action manifestement défavorable sur une levure, ait pu, pour les premiers échantillons, favoriser l'action fermentescible de cette même levure.

Je suis d'avis qu'il faut admettre que l'action de l'acide est identique dans les deux cas, il n'y a pas de raisons pour supposer le contraire ; la levure dans les n^{os} 1, 2, 4 et 5 doit être tout aussi bien affectée par l'acide que dans les n^{os} 6 et 7 ; mais comme on doit tenir compte

également du rôle antiseptique de l'acide, celui-ci se manifestera tout à la fois sur les levures et sur les autres ferments qui entrent, eux aussi, comme éléments jouant un rôle dans le résultat final de la fermentation.

Lors des fermentations des mélasses n[os] 1, 2, 4 et 5, la levure serait donc affectée par la grande dose d'acide, et il suivrait de ce fait une diminution dans le rendement en alcool ; mais comme l'acide à hautes doses supprime, d'un autre côté, un ferment qui a aussi une influence nuisible sur le rendement, il en résulte que l'un des effets est combattu par l'autre, et que l'avantage reste à la levure, d'où en somme une augmentation, au lieu d'une diminution.

La cause de la non-fermentescibilité de certaines mélasses résidererait donc dans la présence de ces ferments. Cette opinion ne constituait évidemment qu'une hypothèse, au moment où elle me fut suggérée. J'ai cru qu'il était nécessaire, pour que cette opinion puisse être acceptée, de constater la présence de ce ferment, de l'isoler et de le caractériser. Dans ce but, je me suis livré à un ensemble d'investigations que je vais résumer sommairement.

Tout d'abord, j'ai rencontré d'assez grandes difficultés dans les recherches bactériologiques entreprises à ce sujet.

Les solutions de mélasse contenaient plusieurs variétés de bactéries, et leurs cultures faites sur gélatine m'ont donné des colonies d'espèces qui, introduites dans les mélasses normales, ne les ont pas rendues difficilement fermentescibles. Certaines colonies ont certainement donné lieu à un ralentissement dans la fermentation, mais l'action entravante de ces ferments ne persistait pas, elle était annihilée soit par l'ébullition, soit par une addition de fluorure. Cette dernière indication était une preuve que je ne me trouvais pas en présence du véritable ferment qui, dans certaines mélasses, fait obstacle à une fermentation régulière.

Toutefois, comme au cours de mes expériences j'avais pu observer quelques indications particulières, j'ai cru opportun de modifier le mode opératoire de mes recherches. Avant de continuer leur exposé, je crois devoir résumer quelques observations qu'il m'avait été donné de recueillir :

1° Si on introduit dans une dissolution de mélasse normale une petite quantité de mélasse difficile à fermenter, le mélange tout entier devient difficilement fermentescible ;

2° La résistance à la fermentation que produit un ensemencement d'une culture de bactéries de mélasse difficilement fermentescible, dans une dissolution de mélasse normale, est la même, que l'on ait fait bouillir ou non le mélange ;

3° L'effet produit par cet ensemencement est beaucoup plus tangible, si celui-ci se fait au milieu de la fermentation qu'au début.

Ces observations m'avaient amené à conclure que les ferments qui m'occupaient devaient présenter une grande résistance à la chaleur, et qu'ils devaient appartenir à la classe des anaérobies.

Ce point établi, au lieu de chercher à cultiver ces ferments sur de la gélatine, j'ai fait choix de la méthode suivante :

J'ai pris comme milieu de culture une dissolution de mélasse normale ; celle-ci fut mise à bouillir pendant une heure.

Immédiatement après l'ensemencement, on fit bouillir à nouveau et on fit passer un courant d'anhydride carbonique dans le flacon à culture ; le gaz carbonique avait au préalable traversé un tube chauffé. Lorsqu'on eut prolongé suffisamment le courant carbonique pour être certain que tout l'air était chassé, on ferma à la lampe le flacon Pasteur, et il fut abandonné à une température de 30° C.

Après quelques jours de culture, les parois du flacon Pasteur étaient tapissées de petits amas visqueux ; on en préleva quelques-uns, et ils furent examinés au microscope. Ils se composaient d'une espèce de petite pelote ressemblant au premier abord à une agglomération de matières albuminoïdes, mais qu'un examen un peu attentif montra être constituée par des rassemblements de petits bâtonnets plus ou moins soudés entre eux par une substance visqueuse. Si, au moyen d'un mince fil de platine, on pratiquait sur ces Zooglées quelques tractions de déchirure, on arrivait très facilement à les rompre, et aussitôt le champ du microscope présentait un fourmillement de bactéries douées d'un mouvement rapide et désordonné.

Avec cette première culture, j'ai préparé dans les mêmes conditions, une série d'autres cultures qui, introduites dans des dissolutions de mélasses normales stérilisées, les rendaient toutes difficilement fermentescibles. Ces bactéries semblent appartenir à la classe des bactéries anaérobies (1), leur culture s'opérait plus facilement à l'abri de l'oxygène. La résistance qu'elles

(1) J'ai pu m'assurer, par la suite, que cette vie anaérobie n'est pas complètement indispensable pour leur reproduction ; des cultures anaérobies introduites dans un moût de malt gélatineux stérilisé ont donné naissance à de nombreuses colonies présentant les mêmes caractères que les premières. Toutefois cette reproduction est beaucoup plus lente. Dans ces derniers temps, je suis parvenu à obtenir des cultures absolument pures. Le mode de sporulation et la description des caractères spéciaux de cette bactérie feront l'objet d'une prochaine communication.

opposent à la chaleur ainsi qu'aux agents antiseptiques doit être attribuée à l'enveloppe visqueuse qui les entoure et les protège.

La cause du mauvais rendement en alcool de certaines mélasses est donc due à des ferments spéciaux.

Connaissant cette cause, je me suis appliqué à rechercher les moyens de la combattre.

J'ai reconnu tout d'abord qu'elle résistait aux doses antiseptiques généralement employées ; pour annihiler son action, il aurait fallu introduire dans les dissolutions de mélasses des proportions d'acides ou d'antiseptiques nuisibles aux levures, et, dans ces conditions, la méthode n'aurait guère été avantageuse.

J'ai donc conduit mes investigations dans une autre voie qui me semblait plus pratique, et je me suis servi des matières susceptibles de produire un dépôt dans le liquide ; les bactéries, à cause de leur constitution agglomérée, se déposent facilement, et le liquide décanté donne lieu à une fermentation complètement normale.

Dans certains cas même, en produisant une bonne coagulation dans le liquide, on n'a pas besoin de décanter ; le ferment reste emprisonné dans le coagulum ; il demeure inerte et son action est nulle.

Voici quelques procédés qui m'ont donné de bons résultats dans le travail des mélasses difficiles à fermenter.

Ces mélasses sont délayées dans de l'eau, et leur dissolution est amenée à 18° Balling ; celle-ci est alors acidifiée légèrement et additionnée de tannin dans les rapports de 25 grammes de tannin pour 100 kilogs de mélasse ; on laisse le mélange au repos pendant quelque temps et on décante ensuite la liqueur claire.

On peut même se passer de la décantation, si on acidifie la dissolution de mélasse un peu plus fortement, et si on élève la dose de tannin à 30 ou 35 grammes. On peut remplacer le tannin par de l'acide picrique à la dose de 25 à 30 grammes par 100 kilogs de mélasse.

Dans les deux cas, j'ai observé qu'il y avait certains avantages à chauffer les dissolutions de mélasses additionnées des réactifs jusqu'à l'ébullition, ou jusqu'à une température s'en rapprochant. L'emploi de l'acide picrique donne des résultats excellents, mais il présente des inconvénients pour les vinasses ; je ne puis pas le conseiller dans la pratique.

Un moyen, très simple, qui m'a fourni de bons résultats, consiste dans une addition de blancs d'œufs. Pour 100 kilogrammes de mélasse, on prend 3 ou 4 blancs d'œufs, on les délaye dans la dissolution de mélasse, et on chauffe le mélange jusqu'à amener la coagulation de l'albumine.

Tous ces moyens, comme on le voit, sont basés sur l'entraînement physique des bactéries. On pourra les varier suivant les circonstances ; d'autres, tels que la précipitation par l'hydrate d'alumine, etc., réussissent également.

En tous cas, chaque fois que l'on aura eu recours à un de ces moyens, et qu'il se sera formé un précipité très net dans ces dissolutions de mélasses difficiles à fermenter, celle-ci seront débarrassées des ferments qui s'opposent à une fermentation alcoolique régulière, et elles présenteront tous les caractères des dissolutions de mélasse normales.

Le rendement en alcool de ces mélasses dépendra alors uniquement de la qualité des levures, des dispositions et de la propreté plus ou moins relative de l'usine ainsi que du temps nécessité pour la fermentation. Toutefois, comme on constate généralement dans toutes les fermentations de mélasses, des altérations secondaires plus ou moins prononcées, provoquées par des ferments d'une nature toute différente de ceux qui ont fait l'objet de cette étude spéciale et qui sont facilement influencés par les antiseptiques, on pourra les combattre aisément par le procédé à l'acide fluorhydrique, qui a fait ses preuves comme antiseptique.

REVUE DES PROGRÈS RÉALISÉS DANS LES INDUSTRIES TINCTORIALES PENDANT CES DERNIÈRES ANNÉES

Par **M. E. Grandmougin.**

(*Suite et fin.*)

B. — *Laine et soie.*

L'impression de la laine se pratique depuis bien longtemps, mais il n'y a qu'une dizaine d'années que l'impression de la laine au rouleau en grandes quantités a pris un essor considérable. Comme pour le coton, on imprime de nombreuses variétés de tissus : mousselines de laine, flanelles, bayadères (mousselines de laine avec bandes de soie tussah ou de chape), etc.

Evidemment, cela tient à l'essor que l'industrie de la laine a pris dans la dernière moitié de ce siècle, au bas prix auquel la laine peut maintenant être achetée, — mais peut-être aussi à la richesse des coloris que l'on peut réaliser sur laine. La laine, comme fibre animale, a pour les colorants des affinités plus grandes que le coton ; inutile de les fixer par l'intermédiaire de mordants ; la laine imprimée est vraiment teinte de part en part et non seulement colorée d'un côté par application d'une laque insoluble, comme le coton.

Par le fait même, les couleurs pour laine sont, en principe, très simples ; néanmoins, l'impression de cette fibre offre bien souvent des désagréments et des déboires.

Nous aurons l'occasion d'en reparler par la suite.

Mais procédons avec ordre.

Blanchiment : Nous en avons déjà parlé.

Déjà ici, nous voyons une différence essentielle entre la laine et le coton. Tandis que le coton, même très impur, peut, en somme, facilement être blanchi, le blanc à obtenir sur laine dépend plutôt de la matière première employée ; des taches qui s'y trouveraient ne seraient pas enlevées. Les opérations du blanchiment servent plutôt au dégraissage, et à réduire la matière colorante naturelle, qu'à l'enlever. La meilleure preuve en est qu'une rétrogradation a lieu au vaporisage, provoquant le jaunissage de la laine.

L'achat des tissus est donc d'une importance considérable pour l'article mousseline laine.

Les flanelles sont foulonnées avant le blanchiment.

Préparation pour l'impression : Autrefois, la laine était simplement stannatée avant l'impression, par un passage en stannate de soude, puis en acide.

Mais, depuis que l'on emploie sur laine les colorants artificiels, cette préparation s'est montrée insuffisante, et, pour arriver à des nuances plus corsées, spécialement pour les fonds foncés (bleus, noirs, etc.), on a dû avoir recours au *chlorage de la laine.*

C'est une opération déjà assez ancienne qui se pratique maintenant dans toutes les impressions.

Certaines fabriques emploient pour cela de l'hypochlorite de soude, d'autres, du chlorure de chaux ; le résultat est le même, que l'on emploie l'un ou l'autre produit.

Ce qu'il faut éviter, c'est une action trop prolongée du chlore sur la laine, qui donne à celle-ci un mauvais toucher dur.

Le chlorage de la laine peut s'effectuer, soit en boyaux, soit au large.

Le chlorage en boyaux se fait dans une cuve à teindre ordinaire, mais bien close, contenant environ 250 litres de liquide.

Pour une pièce de 100 mètres, on prendra :

4 litres hypochlorite de chaux, à 12° Bé ;
250 grammes acide chlorhydrique, à 20° Bé ;
1 seau d'eau.

On fait tourner pendant une heure, puis on lave bien.

Quant au chlorage au large (1), on dispose séparément l'acide et le chlorure de chaux ; les pièces à chlorer passent d'abord dans le chlorure de chaux, puis dans l'acide, enfin dans de l'eau. On renforce les deux solutions après passage d'un certain nombre de pièces, puis on termine comme pour le chlorage en boyaux.

Les proportions indiquées ne doivent servir que comme orientation générale ; le chlorage de la laine dépend de l'article à faire ; on chlorera moins fortement pour des fonds blancs que pour des fonds foncés, etc. Le stannatage se pratique encore maintenant pour certains articles ; pour d'autres, enfin, la laine est même chlorée et stannatée.

(1) Voir aussi : *Oest. Wollen u. Leinen Ind.*, 1891, p. 11, 1152.

Quelle est l'action du chlore sur la laine? Cette question reste encore à élucider. Evidemment, le chlore neutralise en première ligne, partiellement au moins, l'acide sulfureux que la laine retient toujours du blanchiment ; mais il a, sans nul doute, encore une autre action probablement double ; il agit non seulement au point de vue chimique, mais aussi il modifie physiquement la fibre, la rendant plus apte à absorber les couleurs et permettant ainsi à celles-ci de mieux pénétrer les fibres.

Ce n'est que par une action trop prolongée ou trop forte du chlore,qu'une altération de la fibre a lieu.

L'action du chlore gazeux et liquide sur la laine a été étudiée à un point de vue plutôt théorique par E. Knecht et E. Milnes (1).

J. Mullerus (2) a étudié les moyens d'éviter le chlorage de la laine pour l'impression, sans arriver à des résultats bien nouveaux ; le chlorate de soude qu'il propose comme addition aux couleurs pour laine non chlorée était employé bien avant sa publication,et s'emploie couramment dans certaines couleurs foncées : noirs, bleus, etc.

D'après une note de M. C. Schoen (3), le brome agit comme le chlore pour la préparation de la laine ; ainsi que l'avaient déjà trouvé MM. Knecht et Milnes, l'iode a une action moins prononcée.

Impression : Celle-ci s'effectue à la machine à imprimer ou à la planche, comme pour le calicot; inutile d'entrer dans plus de détails à ce sujet.

Couleurs (4) *:* Nous avons déjà indiqué que la plupart des couleurs sont d'une simplicité élémentaire ; on imprime simplement la solution épaissie du colorant avec un acide organique : acides acétique, oxalique ou tartrique ; ce dernier est de beaucoup préférable. Ces acides agissent au vaporisage comme fixateur ; ils mettent dans le cas d'un colorant acide : l'orangé II, par exemple, l'acide du colorant en liberté, et lors du vaporisage une teinture a lieu tout comme elle s'effectuerait dans un milieu aqueux.

Dans certaines publications, on trouve indiqué l'acide sulfurique comme agent fixateur ; celui-ci est des plus mauvais, non-seulement pour la laine, mais aussi pour les doubliers en coton, qui sont bien déjà assez affaiblis par le vaporisage continuel (5).

Comme épaississants, on emploie : la gomme du Sénégal, la gomme Labiche, la gomme adraganthe, des épaississants à l'adraganthe et à l'amidon grillé, l'amidon, etc.

Les colorants naturels ne servent plus beaucoup.

Le *noir au campêche* a presque partout été remplacé par le *noir naphtol* et le *noir brillant* qui, à raison d'environ 100 grammes par litre,et nuancés à volonté par des colorants d'aniline, donnent un beau noir. Malheureusement, tous ces colorants sont encore insuffisamment solubles, et donnent encore souvent lieu à des inconvénients.

La *cochenille* trouve encore un certain emploi ; partiellement, elle a été remplacée par le *substitut de cochenille*, de la Société pour l'industrie chimique de Bâle, qui est très solide à la lumière ainsi qu'au savon, et qui s'imprime très bien.

Les fonds bleu foncé se font avec des indulines, bleu solide de Hœchst, bleus R et S de la B. A. S. F., bleu en pâte de Geigy, etc.

Pour la plupart des autres nuances, peuvent servir : l'orangé II, les différents composés azoïques : orangés, ponceaux, jaunes, bruns, etc., le bleu cyanine et le bleu patenté, la rhodamine, la nigrosine, le gris méthylène, les violets et verts d'aniline, la tartrazine, les chromotropes, la plupart des colorants d'aniline, le gris Coupier, le jaune quinoléine, le violet solide, l'orange Mikado, etc., etc.

En les employant, soit purs, soit en mélanges, on arrive à réaliser avec ces colorants tous les effets désirables (6) ; seulement, il faut bien assortir ces colorants pour qu'il n'y ait pas de précipitations, etc.

Le carmin d'indigo, quoique très faux teint, continue à être employé, aucun colorant d'aniline n'ayant encore pu le remplacer complètement.

Le *violet Perkin* solubilisé par l'acétine (7) est un excellent colorant pour la laine.

On imprime aussi sur tissu teint ; c'est ainsi que l'on réalise le noir sur rouge, sur crème, etc.

Le *bleu sur rouge*, analogue à l'article coton, a été réalisé en même temps par M. H. Koech-

---

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1892, p. 131.
(2) *Farber-Ztg.*, p. 1891-92, 271.
(3) Séance du Comité de chimie de la Soc. Ind. Mulh. du 11 mai 1892.
(4) Voir aussi un article sur le même sujet dans : *Oest. Wollen u. Ind.*, 1892, p. 62.
(5) Voir A. Scheurer : *Etude sur l'affaiblissement des tissus par le vaporisage*, *Bull. Soc. Mulh.*, 1893, p. 89.
(6) Voir pour les colorants le nouvel ouvrage de A. Lehne : *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Farberei und Zeugdruck.* — J. Springer. — Berlin.
(7) Ed. Kopp, *Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1892, p. 153. (*Note sur l'emploi du violet Perkin en impression sur laine*, par M. S. Bruère.)

lin (1) et M. Ed. Kopp (2). On imprime sur laine teinte en rouge azoïque, une couleur composée de violet solide et d'indophénol réduit par l'oxyde d'étain et le carbonate de soude, et additionnée de poudre de zinc. Le développement se fait par la vapeur.

Le bleu sur rouge nous amène à parler de l'article *réserve sur laine*, article beaucoup travaillé, mais offrant encore bien des difficultés.

Nous avons principalement deux réserves à signaler : celle au sel d'étain et celle à l'hydrosulfite (3), — bisulfite de soude et poudre de zinc ; — les deux ont leurs inconvénients ; la réserve au sel d'étain donne en général un mauvais blanc ; elle s'emploiera donc plus avantageusement pour faire des enlevages colorés, bleu sur rouge, rouge sur noir, etc., etc., tandis que la seconde donne un bon blanc, mais est un peu irrégulière dans ses résultats.

Vaporisage ; La laine doit être humide pendant le vaporisage ; pour les fonds blancs, il est suffisant de la vaporiser avec des doubliers humectés; le vaporisage peut alors s'effectuer dans l'appareil continu de Mather et Platt. Pour les fonds foncés, les pièces séchées sortant du rouleau sont enroulées dans des doubliers humides, et y restent un certain temps déterminé par l'expérience, puis enroulées en sac et vaporisées une heure généralement.

Le vaporisage de la laine a pour suite le jaunissage du tissu, visible seulement en fonds blancs, naturellement ; il faut réduire cet inconvénient à son minimum par un chlorage bien entendu.

Lors du vaporisage de la laine, il se dégage de l'acide sulfureux et d'autres produits sulfurés (4) ; l'acide sulfureux fait virer une série de colorants azoïques et donne ainsi lieu à une série d'accidents désagréables.

C'est pour cette raison que l'on ajoute pour les fonds noirs ou bleus du chlorate de soude ou de potasse dans la couleur.

Pour les fonds blancs, ce moyen n'est pas toujours certain par suite des grandes surfaces qui dégagent beaucoup d'acide sulfureux ; d'après M. Binder, on peut s'aider en ce cas, en vaporisant avec des doubliers préparés en chlorate de soude alcalinisé par l'ammoniaque ; l'acide sulfureux est alors détruit et aucun virage n'a lieu.

Cette action décolorante de l'acide sulfureux provient de la formation d'un produit d'addition dans le genre des composés qui se forment par action du bisulfite sur certaines matières colorantes.

Après le vaporisage, la laine est lavée en eau courante, séchée et apprêtée.

L'impression de la soie, qui se pratique sur une assez grande échelle, s'exécute comme celle de la laine ; la plupart des couleurs pour laine peuvent servir sur soie ; néanmoins, l'impression de la soie offre aussi bien des difficultés ; ainsi, l'obtention de bons fonds unis est très difficile.

Les couleurs sur soie doivent être passablement épaisses pour ne pas trop traverser.

Pour le vaporisage, la soie n'est pas humectée.

La soie s'imprime aussi à la planche et à la machine Samuel.

A l'aide de la réserve au sel d'étain, on peut réaliser des enlevages blancs ou colorés sur tissus teints, changeants et autres.

V. — TEINTURE.

A. — *Coton.*

Quoique notre intention primitive ait été de ne parler de la teinture des différentes fibres qu'autant qu'elle a rapport à l'impression, nous nous voyons cependant obligés, pour bien des raisons, spécialement pour ne pas passer sous silence bien des procédés intéressants et peut-être d'un certain avenir dans la teinture en pièces, de revenir sur notre première idée.

Nous n'entendons pas être complet sur ces différents chapitres ; nous essayerons seulement d'esquisser, en nous aidant des différentes publications, l'état actuel de la question.

En dehors de la teinture en pièces et en écheveaux, on travaille depuis quelques années aussi, pour arriver à teindre le coton dans des états de filature moins avancés, comme coton brut, comme ruban de cardes, enfin en cannettes. Chaque mode opératoire a sa raison d'être ; c'est ainsi que la teinture en cannettes économise les opérations du dévidage en écheveaux et du renvidage après teinture, pour pouvoir servir au tissage, etc.

Evidemment, il y a eu bien des difficultés à vaincre, avant d'arriver à des résultats pratiques; néanmoins, quoique actuellement celles-ci ne soient pas encore aplanies complètement, on peut cependant envisager l'avenir avec confiance, le succès est certain.

---

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse.*
(2) *Bull. Soc. Ind. Rouen.*
(3) Voir *Oest. Wollen u. Leinen Industrie*, 1893, p. 5; *ibid.*, 1893, p. 330 (Stein.)
(4) F. Binder : *Sur le virage des colorants azoïques sous l'influence de l'acide sulufreux au vaporisage*, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1893, p. 382.

Pour ces procédés de teinture, les appareils mécaniques jouent un grand rôle, l'art de l'ingénieur vient puissamment seconder le teinturier.

La teinture du coton à l'état brut s'effectue pour différents buts.

A. Rusterholz (1) a donné la description de l'appareil de Jagenburg, qui peut servir à cet usage (2).

Pour la teinture du coton en rubans de cardes ou en bobines de bancs à broches, des appareils dans le genre de celui d'Obermayer, rendent de très bons services. Dans l'appareil d'Obermayer, les bobines de bancs à broches sont embrochées sur un tube creux perforé de trous. Le liquide tinctorial mû par une pompe centrifuge passe dans l'axe, traverse la bobine de part en part, et retombe dans un réservoir, d'où il est repris par la pompe qui provoque ainsi une circulation continue nécessaire pour la teinture uniforme (3).

Pour la teinture en cannettes, en principe il faut faire le vide dans l'appareil dans lequel s'effectue la teinture, pour bien expulser l'air des pores des fibres et permettre au liquide tinctorial — qui évidemment doit être à l'état de dissolution parfaite pour ne pas occasionner de taches — de bien pénétrer toutes les parties des fibres et donner une teinture égale.

Bien des appareils ont été construits et brevetés dans ce but ; nous ne pouvons entrer dans plus de détails à ce sujet. Pour nos lecteurs qui s'y intéresseraient, nous les renverrons aux nombreuses publications de ces dernières années, qui montrent bien l'intérêt qu'on attache à la question (4).

Il y a bien des nuances que l'on réussit parfaitement.

Ce sont évidemment les colorants directs qui servent en première ligne ; leur application est facile ; ils ont beaucoup contribué à donner un grand essor à cette nouvelle industrie.

La teinture en écheveaux a à enregistrer un certain nombre de nouvelles machines et de perfectionnements aux anciennes.

Même remarque pour la *teinture en pièces*.

La teinture en pièces ne fournit évidemment qu'une seule nuance.

Pour teindre en pièces en plusieurs couleurs H. Lange (5) prépare les fibres avant tissage en réserve sous noir d'aniline par exemple, puis il les tisse avec des fibres non préparées, et teint ensuite son tissu en noir d'aniline ; les fibres préparées resteront blanches, et il réalisera ainsi blanc et noir.

Le procédé est susceptible de bien d'autres applications, et peut s'appliquer pour coton et pour laine.

Colorants directs (6).

Ceux-ci trouvent toujours une grande application, non seulement pour la teinture des pièces en uni, mais aussi pour la teinture du coton sous les différentes formes que nous venons d'énumérer. En effet, rien de plus commode que ces colorants ; ils s'appliquent facilement, égalisent bien en général, et se prêtent ensuite à la réalisation de nombreux effets en impression ; par exemple : ils peuvent être rongés en blanc ou en couleur ; on peut imprimer par dessus du noir, ou d'autres couleurs foncées.

Ils servent aussi avantageusement pour plaquer et pour foularder en uni.

Leur plus grand désavantage est d'être en général très peu solides à la lumière. Quelques uns font exception : la chrysamine, la chrysophénine, le jaune chloramine, les benzoazurines, etc.

La solidité à la lumière peut être augmentée par un passage en sulfate de cuivre, ainsi que nous le verrons par la suite ; seulement, celui-ci modifie assez souvent la nuance primitive au point de ne pouvoir être employé (7).

---

(1) *Farber-Ztg.*, 1892-93, p. 177.

(2) Voir aussi : J. Herzfeld, *Farber-Ztg.* 1891-92, p. 129, puis : *Oest Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 159 : *Noir d'aniline et bleu par oxydation sur coton non filé.*

(3) Voir : A. Hiller, *Farber Ztg.*, 1893-94, p. 2.

(4) G. Winkler, *Farber-Ztg.*, 1892-93, p. 6, 35.
Leipziger Monatsschrift für Textil Ind., 1892, p. 502
J. Herzfeld, *Farber-Ztg.*, 1891-92, p. 343, 357, 380.
L. Schreiner, *Farber-Ztg.*, 1891-92, p. 386. 1892-93, p. 183.
Copsfarberei, *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 328.
W. Crippin, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1893, p. 12.
C. O. Weber, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, *Farber-Ztg.*, 1893-94, p. 6, 26.
Brevets : A. Waldbauer, D. R. P. 57542.
F. Komfeld D. R. P. 56369.
A. Koblenzer, D. R. P. 55787.

(5) Brevet allemand, nº 63884, *Mon. Scientif.*, 1892. Brevets, 176.

(6) Pour les nouveaux colorants voir : *Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture*, par F. Reverdin, *Mon. Scientif.*, 1893, p. 257, 608.

(7) Voir O. Muller (*Oest. Wollenu. Leinen Ind.* 1890, p. 1113, 1218.
Les benzoazurines G. et 3 G. deviennent ainsi très solides.

Beaucoup de colorants directs sont solides au lavage ; pour d'autres, la solidité peut être augmentée par la diazotation du colorant fixé par teinture sur la fibre et copulation ultérieure avec un phénol ou une amine. Non seulement la solidité au lavage se trouve en général augmentée, mais ce mode opératoire permet d'obtenir une série d'autres nuances plus foncées et plus corsées.

Quant à la solidité à la lumière, elle n'en devient guère meilleure.

Ce principe de diazoter un colorant sur la fibre et de passer ensuite dans un bain développeur a été évidemment copié sur la *primuline* (1), ou a reçu son impulsion par suite de la préparation sur fibre des azoïques directs. Mis en vogue par les Farbwerke Bayer et par Cassella et C[ie], il s'est montré très fructueux et commence à trouver de larges applications dans la teinture en filés.

Toute une série de colorants peuvent être développés de cette façon ; les noirs, les bleus, les bleus noirs diamine, la diazochromine (que l'on teint sur mordant de chrome avant développement) etc.

Pour développer, il faut distinguer si le développement doit être fait avec un phénol ou avec une base ; dans le premier cas, il faut un bain développeur légèrement alcalin ; dans le second un bain acide.

Voici un tableau des développeurs trouvant un emploi pratique (2).

Développeurs en solution alcaline :

β-naphtol (le développeur A est du β-naphtol avec de la soude pulvérisée).
α-naphtol :
Résorcine (développeur F = résorcine + carbonate de soude).
Phénol :
Acide β-naphtolsulfonique de Schæffer.
Dioxynaphtaline S (développeur D).

Développeurs en solution acide :

Ether amidé du naphtol $\left(C^{10}H^{6} \left\langle \begin{matrix} OC^{2}H^{5} & 2 \\ NH^{2} & 1 \end{matrix} \right. \right)$
Amidodiphénylamine (développeurs A D).
Ethyl β-naphtylamine.
Métaphénylènediamine (développeur C ou E).

Nous avons déjà fait remarquer que les colorants directs, par un passage ultérieur en sulfate de cuivre, deviennent plus solides à la lumière ; ceci s'applique non seulement aux colorants directs, mais à une grande série d'autres couleurs ; seulement, le procédé est limité à quelques cas, parce que très souvent il modifie trop profondément les nuances pour pouvoir être employé partout (3).

Cette action protectrice des sels de cuivre brevetés d'abord concurremment à d'autres sels : sulfates de zinc ou de nickel, par exemple, par les Farbwerke Bayer (4) a fait l'objet d'une série d'études intéressantes.

La lumière exerce sur bien des composés une action réductrice. — Signalons la réduction des sels d'argent, de l'acide chromique ou des chromates, de l'acide métatungstique et de ses sels (5), etc.

Cette action de la lumière se fait déjà sentir sur les composés en poudre ; pour nous en convaincre, nous n'avons qu'à parcourir une collection de produits organiques, nous verrons qu'un grand nombre de substances ont beaucoup foncé par l'effet de la lumière ; à plus forte raison se fera-t-elle sentir sur le tissu teint où les colorants se trouvent à l'état de division extrême sur une épaisseur très faible et une très grande surface d'action. L'action de la lumière peut être contrebalancée par une substance oxydante ; c'est ce rôle que joue le sulfate de cuivre. On trouvera parmi les colorants solides bien des couleurs fixées par oxydation (6) : noir d'aniline, benzoazurines cuivrés etc., quoiqu'il en existe aussi d'autres. Si nous fixons un colorant à l'aide d'un oxyde réducteur, sa solidité à la lumière en souffrira ; c'est ainsi que l'alizarine forme avec l'acétate stanneux sa laque la plus fugace (7).

---

(1) C. Green, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1888, p. 179.
Herzfeld, *Leipz. Monatsschrift für Textil-Ind.*, 1889, p. 17.
(2) *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 883.
(3) E. Nœlting, W. Herzberg, A. Lehne, *Farber-Ztg.*, 1890, p. 103.
(4) Brevet allemand, n° 50463.
(5) C. Schœn, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1893, p. 277.
(6) A. Woscher, *Zeitschrift fur angew. Chemie.*, 1891, p. 211.
(7) C. Schœn, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1893, p. 278.

Pour la même raison, R. Mohlau (1) prépare son tissu en oxyde d'étain, (stannate de soude et acide) et trouve que les colorants ainsi fixés sont beaucoup plus solides à la lumière.

L'oxyde de cuivre, même fixé mécaniquement, agit de même (2).

N'oublions pas de mentionner que les colorants directs peuvent servir comme mordants pour les couleurs basiques, et par le fait même, trouver dans cette direction de nombreuses applications. (3)

Parmi les colorants tirant directement sur coton, mais faisant partie d'une toute autre classe de matières colorantes que celles dont nous parlions tout à l'heure, nous avons aussi le *cachou de Laval*, chaudement recommandé par R. Lepetit. (4)

Azoïques directs.

Des colorants directs aux azoïques produits sur fibre il n'y a qu'un pas. Déjà, pour les colorants directs, nous avons vu qu'on leur applique le procédé de diazotation et qu'on les développe ensuite.

Nous n'aurons pas à donner de grands détails sur ce sujet, suffisamment connu de nos lecteurs par les travaux de H. Koechlin et G. Galland. (*Agenda du Chimiste*, 1889).

On continue à faire les bordeaux et grenats : α-naphtylamine-βnaphtol, α-naphtylamine benzidine-β-naphtol, les rouges β-naphtylamine-βnaphtol.

Le rouge paranitraniline-β-naphtol a pris un grand essor, et a remplacé dans bien des fabriques déjà le rouge turc.

Il est d'une exécution facile et très bon marché. Pour obtenir un bon rouge, il est nécessaire de disposer d'une paranitraniline très pure : celle-ci se trouve dans le commerce, en pâte déjà additionnée de la quantité nécessaire de nitrite (5).

La paranitralinine donne toujours un rouge un peu jaune; les Farbwerke Hoechst avaient breveté une nouvelle base : l'orthonitroparaphénétidine (6), mais cette nouvelle base ne semble pas avoir un grand succès, probablement par suite de son prix élevé.

Les azoïques directs de Fischesser et Pokorny (7) à l'acide oxynaphtoïque ont eu le même sort, par suite de leur cherté et leur peu de solidité à la lumière.

On a même préparé des matières colorantes, par l'action de dérivés diazoïques sur des bois de teinture, ou on a, après teinture en bois de teinture, passé en bain diazoïque (8).

TEINTURES SUR MORDANTS

I. — Mordants métalliques (9).

C'est sur ceux-ci que l'on réalise le plus grand nombre d'effets.

Les *mordants de chrome* sont encore comme par le passé à l'ordre du jour.

Th. Stricker (10) a étudié le *fluorure de chrome* pour la teinture du coton ; il trouve qu'il donne d'aussi bons résultats que l'acétate ; le *mordant alcalin* lui est cependant supérieur : il se ronge spécialement beaucoup mieux.

Le *bisulfite de chrome* est actuellement le mordant de chrome le plus employé et le plus économique.

On l'obtient, d'après E. Kur (11), par double décomposition entre l'alun de chrome et le bisulfite de calcium, peut-être aussi par l'action de l'acide sulfureux sur l'hydrate de chrome, ou aussi, d'après E. Kur (12), en ajoutant du bisulfite de soude concentré à une solution d'alun de chrome. C'est un liquide vert sentant l'acide sulfureux. Pour l'emploi, il suffit de le diluer

---

(1) *Farber-Ztg.*, 1890-91, p. 181.
(2) A. Scheurer, *Bull. Soc. Ind. Mulh.*
(3) C. H. Steinbeck. *Farber-Ztg.*, 1893-94, p. 34.
(4) *Farber-Ztg.*, 1889-90, p. 128, *Mon. Scientif.*, 1890.
(5) *Oest. Wollenu. Leinen. Ind.*, 1893, p. 160.
(6) Brevet allemand, nº 64510.
(7) *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1891, p. 625.
(8) Kalle et Cie, Brevet allemand, nº 55837.
Ch. S. Bedford, Brevet allemand, nº 58368. *Mon. Scientif.*, 1891, p. 1004.
Pour la production des azoïques directs sur fibre voir encore :
A. Feer, *Farber-Ztg.*, 1890-91, p. 348.
H. Schmid, *Farber-Ztg.*, 1890-91, p. 415. 1891-92, p. 19.
A. Kertesz, *Chem.-Ztg.*, 1891, p. 701.
E. Lauber, *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1891, p. 552.
Edwin, C. Kayser, *Farber-Ztg.*, 1892-93, p. 165.
(9) Voir à un point de vue plutôt théorique le travail déjà cité de M. Prudhomme : *Les mordants en teinture mis en rapport avec la loi de periodicité de Mendelejeff*. *Compt. rend.*, p. 112, 236. *Bull. Soc. Ind. Mulh.*, 1891, p. 39.
(10) *Bull. Soc. Ind., Mulh.* 1890, p. 420.
(11) *Oest. Wollenu. Leinen Ind.* 1892.
(12) *Chem. Ztg.* 1889.

au degré voulu, d'y foularder le coton, sécher, vaporiser 1 à 2′, dégommer en craie. Le mordant ainsi fixé se ronge bien et attire bien les couleurs.

M. de Gallois (1) a breveté des chromates de chrome obtenus, en dissolvant de l'hydrate de chrome dans de l'acide chromique. Fixation par vaporisage de 15′, passage en soude (1 °/₀). L'oxyde se ronge.

M. Saget (2) prépare le tissu en bichromate de soude, puis passe en hydrosulfite de chaux.

A. Scheurer (3) prépare son mordant (qui peut aussi trouver emploi dans l'impression) par l'action de l'acide sulfureux sur le bichromate de potasse.

E. Lindinger (4) recommande un chlorure de chrome basique obtenu par dissolution de la pâte d'hydrate de chrome dans l'acide chlorhydrique.

Quant à la teinture, elle s'effectue d'après les procédés connus.

L'essaïne (5), un brun bistre obtenu par M. Kendall par action de l'hydrosulfite de soude sur la nitrosorésorcine, et par M. Binder au moyen du bisulfite (brevet) (6), ne semble pas avoir trouvé de bien grandes applications. Il en est de même des nitrosonaphtols (7).

Le bleu madras (Than-Mulhouse) (8), a eu un certain succès ; enfin les nouveaux colorants d'alizarine, les bordeaux, les cyanines, etc., acquièrent une importance toujours croissante (9).

Le *bisulfite d'alumine*, soit seul, soit uni au chrome, s'emploie d'une façon plus restreinte que le mordant de chrome.

La teinture la plus importante sur mordant d'alumine est toujours le *Rouge turc*.

Nous avons déjà vu que le rouge paranitraniline -β-naphtol commence à lui faire concurrence, sans cependant arriver à l'égaler, soit comme nuance, soit comme solidité à la lumière.

Dans ces dernières années, on tend à arriver pour la teinture en rouge turc à solubiliser l'alizarine, soit, d'après Baldensperger (10), par dissolution dans l'ammoniaque, soit, d'après Schaeffer (11) à Lowell, par dissolution dans le borax. Ainsi, d'après le dernier procédé d'Erban et Specht (12), propriété des Farbwerke Hoechst, la teinture en rouge turc se fait par passage du tissu en solution alcaline d'alizarine, puis passage dans le mordant, et développement de la couleur par vaporisage (13).

Le procédé Schaeffer — solubilisation par le borax — est du reste applicable, et s'applique déjà à une série d'autres colorants, les alizarine-bordeaux, par exemple.

Pour l'alizarine, il s'emploie surtout en Russie depuis deux ans, où, par suite des frais de transport, on est obligé de faire venir cette matière colorante en poudre.

Quant à l'huile pour rouge turc, nous l'avons traitée sous le chapitre impression ; nous n'avons rien à y ajouter.

Remarquons encore que le procédé de solubilisation de l'alizarine peut aussi avoir de l'intérêt pour les roses, de même que pour l'article rongé ; ainsi, dans le procédé Erban et Specht, on imprimera une réserve sur la couleur non développée par le vaporisage.

Pour les autres mordants, il n'y a guère de nouveau à signaler.

Le *bisulfite de nickel* se trouve aussi dans le commerce, mais vu son prix élevé, il ne doit pas trouver un bien grand emploi.

Kalle et C^ie^ ont breveté (14) la fixation de mordants métalliques par les *antimoniates* et *tungstates*.

L'urane comme mordant a fait l'objet d'une étude d'Odernheimer (15).

II. — Mordants pour couleurs basiques.

Ce sont toujours le tannin et les matières tannantes qui servent à cet usage, les matières tannantes elles-mêmes sont fixées par un oxyde métallique ; pour les nuances foncées, on

(1) Brevet allemand, nº 45998.
(2) *Mon. Scientif.*, 1889, p. 983.
(3) *Bull. Soc. Ind. Mulh.* 1891, p. 522.
(4) *Leipziger Monatsschrift für Textil Ind.*, 1890, p. 67.
(5) Henri Schaeffer, *Bull. Soc. Ind., Mulh.* 1891, p. 275, F. Binder, *ibid*, 278.
(6) *Mon. Scientif.*, 1893, p. 273.
(7) Ed. Koechlin, *Bull. Soc. Ind., Mulh.* 1891, p. 286.
(8) *Farber-Ztg.* 1891-92, p. 383.
(9) Voir aussi la note de R. Nietzki : *Ueber Chromfarbstoffe. Farber-Ztg.* 1889, p. 8, 25.
(10) Pli cacheté, *Soc. Ind., Rouen*, 8 mai 1891.
(11) *Dyer and Calicot Printer*, 1892, p. 21, *Farber-Ztg* 1891-92, p. 283.
(12) Brevet allemand, nº 54057.
(13) Voir les articles de Just. Mullerus, *Chem. Ztg.*, 1893, p. 316, 374, et la réponse d'Erban et Specht. *Chem. Ztg.*, 1893, p. 542.
(14) *Mon. Scientif.*, 1891, p. 1004.
(15) *Farber-Ztg.*, 1893-94, p. 17.

prend avantageusement le pyrolignite de fer ou un sulfate de fer neutralisé par la craie; pour les clairs : l'émétique, l'acétate de zinc (H. Schmid) ou les nombreux substituts de l'émétique mis en vente dans ces dernières années : oxalate double d'antimoine et de potasse, fluorures doubles, etc. (1).

Une monographie des matières tannantes et de leur application à la teinture du coton a été faite par V.-H. Soxhlet (2).

Quant aux relations entre la fibre et la matière tannante fixée, elles ont fait l'objet d'études de Ganswindt, dans un livre publié assez récemment (3), ainsi que de E.-Knecht et J. Kershaw (4), qui ont déterminé quelles étaient les quantités de tannin absorbées par la fibre dans différentes conditions.

Les résultats obtenus montrent que, même dans les conditions les plus favorables, une partie minime seulement du tannin est absorbée par la fibre ; la majeure partie reste dans le bain.

Nous avons déjà signalé l'article tannin rongé sous le chapitre impression.

Pour imiter les nuances bleu indigo dans la teinture en écheveaux, le *bleu indoïne* (Badische-Anilin und Sodafabrik) et le *bleu de métaphénylène* semblent trouver une certaine application (5).

Parmi les colorants basiques qui, dans le courant de ces dernières années, ont acquis de l'intérêt, il faut signaler la *nigrisine* (de la Société anonyme de matières colorantes à Saint-Denis, près Paris) qui peut rendre de grands services. On trouvera une note à ce sujet de M. Th. Baumann (6).

Bleu cuvé.

Le bleu cuvé est un article suffisamment important pour qu'on lui consacre un chapitre spécial.

On continue comme par le passé à teindre les filés et pièces en bleu indigo, et pour ces dernières, l'uni ainsi que l'article rongé constituent toujours des articles de grande production et consommation.

Malgré tous les progrès de la chimie tinctoriale, et les nombreux essais des fabriques de matières colorantes artificielles, aucun colorant n'a encore pu remplacer complètement l'indigo.

Quant à *l'indigo synthétique*, la question est loin d'être mûre. Dans ces dernières années encore, différents brevets ont été pris pour l'obtention de l'indigo par voie synthétique, mais le produit artificiel ne peut encore entrer en lutte avec le produit naturel.

Nous avons vu que le *sel d'indigo* de Kalle et C[ie]. permet de produire sur fibre du bleu indigo ; mais ce produit qui, pour l'impression, est d'un intérêt incontestable, est beaucoup trop cher pour la teinture.

Pour la teinture des filés on pratique souvent pour économiser de l'indigo, *le piétage*, c'est-à-dire qu'avant la teinture en cuve, on donne un fond en une autre matière colorante : en bleu paraphénylène, en demi-noir (d'aniline), en violet d'alizarine (7) etc., ou après la teinture en indigo on *remonte* soit en substitut d'indigo, soit en benzoazurine (cuivrée pour la rendre plus solide) ou en d'autres colorants.

La *cuve mixte à l'indigo-indophénol*, dont nous aurons encore à nous entretenir en détail, s'emploie aussi pour la teinture des filés en bleu indigo; néanmoins la cuve montée à l'hydrosulfite revient trop cher, d'après E. Weiler (8), pour la teinture en écheveaux; il recommande de la monter à la chaux et au zinc, mais il fait remarquer que comme l'indophénol est sensible aux acides, les filés ainsi teints ne pourront être employés pour faire des tissus qui doivent être blanchis après tissage.

Les brevets Rothen (9) ont pour but d'obtenir une oxydation plus régulière en évitant aux filés imprégnés d'indigo blanc le contact de l'air en les introduisant de suite dans un liquide chargé d'oxygène.

G. Raithel et J. Rosenthal (10) ont fait breveter un procédé assez élégant pour clarifier

---

(1) Ed.- Kopp et S. Bruère. *Bull. Soc. Ind. Rouen* 1888, p. 69. (Voir aussi sous impression).
(2) *Farber-Ztg*, 1892-93, p. 324.
(3) D[r] A. Ganswindt : *Lehrbuch der Baumwollengarn farberei*, IV. *Ableilung : Die Gerbstoffe als Beizen*, G. Callwey, 1892.
(4) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1892, p. 129. *Farber-Ztg*, 1891-92, p. 402.
(5) A. Hiller, *Farber-Ztg*, 1892-93, 82. B. Lindner, *ibid.* p. 119.
(6) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1890, p. 65. *Leipziger Monatsschrift für Textil Ind.* 1890, V.
(7) M. Polonowsky et J. Nitzberg, *Mon. Scientif.*, 1893, p. 685.
(8) *Farber-Ztg.* 1889-90, p. 178.
(9) *Mon. Scientif.*, 1891, p. 654, 665.
(10) Brevet allemand n° 62995, *Mon. Scientif.*, 1892, p. 154.

les cuves à indigo troubles ; le liquide à filtrer reste nécessairement immobile, pour éviter l'oxydation lors du contact avec l'air, et c'est une membrane filtrante qui se meut dans la cuve de haut en bas qui provoque la clarification du liquide.

Quant à l'indigo non fixé qui se perd lors du lavage, etc., Maistre et Campagne tendent à le régénérer (1).

Le retentissement qu'a eu la *cuve mixte* indigo-indophénol d'Horace Kœchlin en son temps, nous oblige à nous étendre un peu plus sur ce sujet, quoiqu'elle ait été abandonnée par à peu près toutes les usines. Le seul résultat qu'elle ait eu pour plusieurs usines, c'est d'avoir servi à introduire le montage de la cuve à l'hydrosulfite, plus cher, il est vrai, que les autres procédés, mais d'un travail plus propre que ceux-ci.

Les nombreuses publications sur cette cuve mixte, et les ardentes controverses auxquelles elle a donné lieu, au moment de son apparition, montrent bien l'intérêt qu'elle inspirait (2).

Kertesz (3) et bien d'autres n'en furent pas partisans.

D'après lui, on peut déceler si un tissu a été teint en cuve mixte ou non, en en faisant bouillir un petit morceau avec de la soude de 14° à 18 Bé, puis ajoutant de l'éther ; s'il y avait de l'indophénol, l'éther se colore en violet ; dans le cas de l'indigo pur seulement légèrement en bleu.

L'alcool aussi permet de différencier les deux espèces de teinture : l'indophénol se démontre encore assez facilement en bleu par ébullition avec l'alcool, tandis que l'indigo résiste beaucoup mieux.

Pour la cuve mixte, les *indigos raffinés* qui se trouvent couramment dans le commerce, sont les plus avantageux.

L'économie par l'emploi de la nouvelle cuve n'est, en somme, pas bien grande, mais certains tissus sont mieux traversés et mieux teints; par contre, le bleu se ronge plus difficilement que celui à l'indigo pur, ce qui oblige d'avoir recours à une couleur d'enlevage plus forte.

La teinture en pièces se fait comme pour les autres systèmes de montage de cuves à l'aide de la *cuve à roulettes*, sur laquelle on trouve une publication récente (4).

N'oublions pas, enfin, pour finir, de signaler une monographie de l'indigo, donnant des détails sur sa culture, son achat, sa production, son emploi en impression et teinture, sa constitution chimique, son analyse, etc., par G. de Georgievics (5).

Noir d'aniline.

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler l'excellent traité sur le noir d'aniline par Noelting et Lehne (6) ; nous n'aurons donc qu'à résumer quelques publications plus récentes (7).

D'après Jeanmaire (8) le *bromhydrate d'aniline* affaiblit beaucoup moins la fibre que le *chlorhydrate*; son emploi en grand, par contre, est limité par suite de son prix assez élevé.

Le *fluorhydrate d'aniline* primitivement breveté par H. Thies et F. Cleff (9), puis devenu la propriété des Farbwerke Bayer, doit aussi ménager la fibre et l'affaiblir moins que le chlorhydrate. La recette pour l'obtention du noir ayant été publiée plusieurs fois déjà, nous croyons inutile d'y insister (10).

Pour les filés teints en noir d'aniline qui doivent être tissés après teinture, il est important que le noir ne décharge pas; on peut y arriver d'après différentes recettes publiées (11).

Un noir d'aniline à base de *chlorate de cuivre* (12) ne présente pas d'intérêt (13).

Par contre, nous signalerons l'intéressante étude de M. Kertesz (14) sur la théorie du verdissage du noir d'aniline.

Les appareils à oxyder jouent un grand rôle pour le noir d'aniline ; il faut disposer d'un

---

(1) Brevet allemand n° 60721, *Mon. Scientif.*, 1891, p. 568, 1237.

(2) O.-N. Witt, *Farber-Ztg*, 1889, p. 2. E. Nœlting, *Chem.-Ztg*, 1889, p. 112, 725. — Recette pour la cuve mixte, Durand, Huguenin et C°, *Farber-Ztg*, 1889-90, p. 146. Un allié de l'indigo, *Mon. scientif.* 1889, p. 197. Gallaud, *Bull. Soc. Ind. Rouen*, 4, 331.

(3) *Chem. Ztg*, 1889.

(4) R. Brüll, *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 832.

(5) *Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkté dargestellt* von Dr G.-V. Georgievics.

(6) *Mon. scientif.*, 1892, p. 238.

(7) Voir aussi : H. Schmid, *Chem. Ztg.* 1892, p. 1821.

(8) Procès-verbal du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Mulhouse, avril 1892.

(9) *Mon. scientif.* Brevet 654,750.

(10) *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 59, Pour la teinture en écheveaux, voir la description de la machine nécessaire à cet usage dans *Leipz. Monatsschrift f. Textil Ind*, 1892, p. 505.

(11) *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1892, p. 449. — *Leipz. Monatsschrift fur Textil. Ind.*, 1891, p. 11 (d'après *Chem. Ztg.*)

Pour un autre noir sur écheveaux voir :

Oest. Wollenu. Leinen Ind., 1893, p. 4.

(12) J. Mullerus, *Farber Ztg.* 1892-93, p. 17.

(13) H. Schmid, *Chem. Ztg.*, 1892, p. 1823.

(14) *Mon. scientif.*, 1892, p. 268. — *Farber. Ztg.*, 1891-92, p. 1.

excellent aérage pour enlever les vapeurs acides formées qui, en restant trop longtemps en contact avec la fibre, l'affaiblissent.

Pour la teinture en pièces, on a l'appareil de Preibisch; pour les filés, on a construit divers appareils (1).

Quant aux brevets Grawitz, leur non-valeur a été suffisamment mise à jour par les nombreuses publications de M. Henri Schmid. — Inutile, par suite, d'y insister (2).

B. — Laine.

Comme pour le coton, la teinture de la laine se fait dans ses divers états de filature, bobines de bancs à broches, filés en écheveaux, enfin en pièces.

Chaque espèce de teinture nécessite ses appareils spéciaux : (Obermayer, par exemple), — et ses procédés particuliers.

Nous ne nous y arrêterons pas autrement. Nous mentionnerons seulement *l'article Vigoureux*, impression sur rubans de peigneuse pour filature ultérieure, qui a acquis une grande importance et permet d'obtenir de nombreux effets, et une série d'articles courants.

On trouvera une petite note sur ce sujet par O. Ostersetzer (3).

Nous avons déjà vu comment se pratiquaient le dégraissage et le blanchiment de la laine avant l'impression; on procède de même avant teinture; seulement, pour le blanchiment des filés, l'acide sulfureux trouve encore un plus grand emploi que l'eau oxygénée, un peu chère pour cet usage.

Quant au *chlorage de la laine*, opération à peu près indispensable pour l'impression, elle se pratique beaucoup moins pour la teinture.

Evidemment, les imprimeurs qui teignent des pièces de laine en uni pour imprimer par dessus du noir, du bleu, etc., emploient généralement pour ces teintures, de la laine chlorée, mais les teinturiers ne font pas encore cette opération couramment.

Cependant le chlorage de la laine avant teinture a deja été recommandé de divers côtés, par E. Lodge (4), par O.-N. Witt (5), d'après lequel les indulines égalisent beaucoup mieux sur laine chlorée que sur laine non chlorée et montrent moins ce que les teinturiers désignent par « piqué. »

Si le chlorage de la laine avant teinture n'a pas encore trouvé de grandes applications, cela tient peut-être aussi à ce que la laine, pour bien des nuances, entre autres pour celles grand teint avec les couleurs d'alizarine, est mordancée avant teinture.

Le mordant généralement employé est un oxydant, le *bichromate de potasse.*

Ce n'est pas le seul mordant; les sulfates de fer, de cuivre, etc., servent aussi; néanmoins le *chromage de la laine* est une opération très importante en teinture.

Sa theorie n'est pas encore établie d'une façon définitive, et les nombreux travaux sur ce sujet montrent bien les différences d'opinions qui existent entre les divers auteurs.

Nous dépasserions les limites de notre rapport en voulant résumer ici les différents travaux faits sur le chromage de la laine ; le Moniteur tient du reste par des résumés publiés en temps utile, ses lecteurs au courant des nouvelles publications relatives à la question ; nous nous contenterons de renvoyer aux mémoires dont suit la liste (6).

Le mordançage en *fluorure de chrome* de R. Koepp et C[e] (7) commence à remplacer dans bien des usines, pour bien des colorants, l'ancien mordançage au bichromate. On prend pour mordancer 4 0/0 de fluorure de chrome et 2 0/0 d'acide oxalique du poids de la laine, monte en une heure à l'ébullition et y reste deux heures.

Un des inconvénients du produit était de ne pouvoir être employé dans des barques en cuivre, ce qui en limitait forcément l'emploi.

---

(1) Appareil pour l'oxydation du noir Monnet, *Mon. scientif.*, 1891, p. 569. — Pour l'oxydation du noir au fluorhydrate d'aniline, voir plus haut.

(2) *Le dernier noir d'aniline de M. Grawitz*, par H. Schmid, *Mon. scientif.*, 1893, p. 219. *Chem. Ztg.*, 1892, p. 502, 531 ; *ibid.* 1893, p. 315.

(3) *Farber Ztg.* 1892-93, p 1.

(4) *Journ. Soc. of Dyers*, 1892, p. 90; *Leipz Monatsschrift für Textil-Ind.*, 1892, p. 274.

(5) *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 118 ; *Mon. scientif.*, 1890.

(6) *Sur la fixation du chrome par la laine, résumé du travail de E. Knecht* (*Zeitschrift für die Chem. Ind.*, septembre 1887). *Mon. scientif.*, 1888, p. 25. — *Sur les mordants de chrome* par E. Whiteley (*Chem. Ind*, 1888, 19). *Mon. scientif.*, 1888, p. 842. — R. Nietzki, *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 8, 25, 205, trouve qu'en mordançant soit en bichromate seul, soit en bichromate et acide sulfurique, la laine fixe du chromate de chrome. — E. Knecht, *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 115. 168, par contre en se basant en partie sur ses essais ultérieurs avec P. Kay et E. Barlow (*Zeitschrift f. Chem. Ind.*, 1887, n° 18), prétend que le bichromate se scinde en chromate neutre qui reste dans le bain et en acide chromique, qui s'unit à la fibre pour former un chromate. — C. Rawson remarque à ce sujet qu'il y a de l'acide chromique libre qui oxyde les colorants. — L. Liechti et J.-J. Hummel étudient dans un travail récent On the mordanting of wool with chromium, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1893, I. 240, II. 332 en détail le mordançage en bichromate seul, bichromate et acide sulfurique, bichromate et crème de tartre.

(7) Brevet allemand, N° 44493. — Le produit contient 42 0/0 d'oxyde de chrome.

D'après une circulaire du fabricant (1), on peut obvier à cet inconvénient en mettant dans la chaudière deux ou trois bandes de zinc ; le cuivre, dans ces conditions, n'est nullement attaqué.

Ce tour de main peut du reste, d'après C. O. Weber (2), s'étendre à toutes les teintures qui, par suite de l'attaque du métal, ne pouvaient se faire dans les chaudières en cuivre. Il suffit de mettre dans le bain des bandes de zinc, de telle façon qu'environ un cinquième de la surface du cuivre soit en contact avec le zinc, pour pouvoir procéder sans danger.

Il est facile d'expliquer la raison de cet arrangement : en présence du zinc, métal plus facilement attaquable que le cuivre, celui-ci reste forcément inattaqué.

Pour en revenir au fluorure de chrome, celui-ci est recommandé par H. Lange (3) comme présentant bien des avantages sur le bichromate.

Assez souvent, le mordançage n'a lieu qu'après la teinture ; on teint la laine dans le colorant, puis on rajoute la quantité nécessaire de fluorure de chrome, et l'on continue à teindre.

Ce procédé mis en vogue par Cassella et Cie semble avoir trouvé passablement d'imitateurs et d'emplois.

Le mordançage de la laine a fait l'objet d'une étude de E. Knecht et R. J. Appleyard (4). D'après ces deux auteurs, lors du mordançage de la laine, l'oxyde métallique est fixé par une partie de la laine, l'acide est neutralisé par une autre partie, puis l'oxyde fixé est susceptible de fixer les colorants.

Ils ont aussi étudié la relation entre le poids de la fibre, et la quantité de colorant que celle-ci peut fixer ; la relation trouvée semble démontrer que l'union du colorant à la fibre est une combinaison chimique, la teinture, par conséquent, d'ordre chimique et non physique.

Les *colorants dérivés de l'anthracène* ont, grâce aux travaux de la *Badische Anilin und Sodafabrik*, acquis une grande importance pour la teinture de la laine. Ils donnent sur laine des nuances grand teint, ce qui est nécessaire pour bien des articles où l'on demande aux teintures sur laine de la solidité au lavage, au foulonnage, etc., etc.

Bien des nouveaux colorants s'emploient déjà dans cette branche : les *bleus d'anthracène* (B.A et S.F.), le *jaune d'anthracène* (Cassella) (5), le *bleu d'alizarine brillant* G (Bayer), etc.

La teinture de la laine en noir (6) se fait encore beaucoup au campêche sur laine mordancée ; le noir d'alizarine est très solide, mais trop cher. Les azoïques : le noir naphtol, bleu-noir naphtol, noir naphtylamine, noir anthracite, les chromotropes, etc., peuvent aussi servir pour cet usage.

Le *noir d'aniline sur laine* se pratique très peu. Nous nous contenterons de renvoyer nos lecteurs à la publication d'Horace Koechlin (7), ainsi qu'aux brevets Oehler (8). Ces derniers ont donné lieu à une critique de la part de H. Schmid (9), qui leur reproche leur peu de nouveauté, tant pour l'exécution du noir que pour l'article réserve.

La diazotation d'un colorant déjà fixé ne semble pas trouver d'applications pour la laine.

Il en est de même des azoïques directs ; nous ferons seulement remarquer deux notes de J. Pokorny (10) ainsi que le rapport de Werner (11), auxquels elles ont donné lieu.

Signalons aussi l'emploi que commencent à trouver les colorants substantifs, dont la solidité sur laine semble en général bonne (12).

Nous renvoyons pour ce sujet à deux publications plus récentes (13).

Les couleurs rouges solides sur laine ont fait l'objet d'une note de E. Herzinger (14).

C. — *Soie.*

La teinture de la soie (naturelle, soie sauvage, chappe, etc.), s'effectue principalement en écheveaux, mais on la teint aussi en pièces.

En prenant la chaîne différemment colorée de la trame on réalise par tissage les effets *changeants* si à la mode ces dernières années, tandis que la teinture en pièces ne permet de

(1) Décembre 1892, *Oest. Wollenu. Leinen Ind*, 1893, p. 160.
(2) On the dyeing of wool in copperpans, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1893, p. 118.
(3) *Leipz Monatsschrift für Textil. Ind.*, 1888.
(4) Ber. 1889, p. 1120.
(5) Le jaune d'anthracène n'est pas un véritable dérivé de l'anthracène ; sa composition n'est pas connue.
(6) E. Weiler, *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 121. *Mon. scientif.*, 1890
(7) Noir d'aniline avec réserve sur laine, *Bull. Soc. Ind. Mulh*, 1891, p. 625, *Farber Ztg.*, 1891-92, p. 132.
(8) *Moniteur scientifique*, 1892, p. 264.
(9) H. Schmid, *Chem. Ztg.*, 1892, p. 1822, *ibid.* 1893, p. 347. Réponses de C. Oehler, *Chem. Ztg.*, 1893, nº 9 et nº 28, p. 483.
(10) *Bull. Soc. Ind., Mulh.*, 1893, p. 282, 285.
(11) *Ibid.*
(12) O. Müller, *Oest. Wollenu. Leinen. Ind.*, 1890, p. 1060.
(13) F. Schwendy, *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 246.
H. Falke, *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 193.
(14) *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 336.

réaliser qu'une seule nuance évidemment. Par impression de rongeants, soit blancs, soit colorés sur changeant, on peut réaliser de nombreux et jolis effets ; on exécutera de même par impression sur uni les articles courants : noir et bleu sur rouge, etc.

Quant à la teinture proprement dite, elle demande évidemment, vu le prix de la fibre, bien des précautions ; ce sont spécialement les colorants d'aniline aux nuances si vives, et les azoïques, qui trouvent un grand emploi dans cette industrie.

S'agit-il d'obtenir des nuances solides au lavage il faut avoir recours au mordançage. E. Cleve (1) recommande à ce sujet l'alun. On emploie alors des colorants phénoliques pour la teinture.

On trouvera quelques indications sur ce chapitre dans les publications de H. Silbermann (2).

La *teinture en noir* est toujours de la plus grande importance ; E. Reinhardt (3) ainsi que H. Silbermann (4) donnent quelques indications utiles.

Signalons encore la teinture par voie sèche de Guédron (5), à laquelle on doit avoir recours dans certains cas. On dissout pour cela les colorants dans les acides gras du savon et ceux-ci dans de l'alcool ou de la benzine, et on teint dans ces dissolutions.

D. — *Tissus mixtes.*

La teinture des tissus mixtes est une des plus importantes et va en croissant chaque jour.

Laine et coton, soie et coton, laine et soie. le teinturier est obligé de savoir tout teindre, et c'est spécialement dans cette branche que le praticien a besoin d'une longue expérience et d'une connaissance exacte des colorants et de leur façon de se comporter vis à vis des différentes fibres.

Pour la teinture des tissus laine et coton (6), les colorants directs primitivement employés pour coton seul semblent acquérir une importance assez considérable, ainsi qu'il ressort de diverses publications (7).

Pour le noir sur tissus mixtes — et sur coton seul — voir les publications de E. Weiler (8).

Pour réaliser des effets de changeants sur tissu mi-soie, nous trouvons des indications utiles dans une circulaire de Cassella et Cie (9).

La teinture ainsi que l'apprêt de ces tissus font de même l'objet d'une note de G. Schulz (10). L'auteur teint d'abord la soie, puis il mordance le coton en tannin émétique et effectue ensuite la teinture de cette fibre.

Pour réaliser des effets d'opposition de blanc ou couleurs et noir d'aniline sur ces tissus mi-soie, MM. Kayser et G. Schulz (11) mordancent le tissu en tannin, ce qui réserve la soie lors de la teinture du coton en noir d'aniline, de telle sorte que celle-ci peut ensuite être nuancée à volonté dans divers colorants d'aniline, ce qui permet d'arriver à réaliser ainsi des effets que l'on faisait par tissage.

Quant aux *tissus mixtes laine et soie*, on peut réaliser des effets différents, d'après Bonnet (12), en mordançant le tissu mixte en bichromate neutre au bouillon. La laine seule se chrome, tandis que la soie reste complètement blanche.

Par teinture en amines aromatiques, on arrive à obtenir sur laine diverses colorations tandis que la soie resterait blanche.

De même avec des colorants phénoliques on obtient des nuances différentes sur les deux fibres.

---

(1) *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 430.
(2) *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 65, 84, 132 (Ce dernier traite de la teinture des tulles et dentelles).
(3) *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 81.
(4) *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 195, 209 (Teinture en noir sur soies écrues).
(5) *Industrie textile*, 1891, p. 32.
(6) E Weiler, *Farber Ztg.*, 1891-92, p. 273.
E. Waldhans : Ueber Vigogne farberei, *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 313.
(7) Lindemann, *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 97.
G. Mecklenburg, *Farber Ztg.*, 1892-93, p. 261.
F. Ackermann, *Farber Ztg.*, 1893-94, p. 33.
(8) *Farber Ztg.*, 1889-90, p. 137, 162.
(9) *Oest. Wollenu. Leinen Ind.*, 1893, p. 1088.
(10) *Mitt. des techn. Gewerbe Mus.*, 1890, p. 15.
(11) Brevet allemand n° 61087.
(12) *Moniteur de la teinture*, 1893.

LA CHIMIE DU NAPHTALÈNE

Par **M. E. Noelting**

Après la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856, de la fuchsine par Verguin en 1859, des bleus par Girard et de Laire, des violets par Ch. Lauth et par Hofmann, les chimistes à la recherche de matières colorantes nouvelles ont moissonné plus particulièrement dans le champ des dérivés du benzène et de ses homologues. Dès le début, on a bien essayé aussi de mettre à contribution le naphtalène, mais ces premières tentatives n'ont pas été couronnées de beaucoup de succès. Les réactions qui, avec l'aniline et ses homologues, donnaient des colorants beaux et brillants, ne fournissaient avec la naphtylamine que des produits sans valeur, et, dans beaucoup de cas, ne donnaient pas du tout lieu à la formation de matières colorantes.

Jusqu'en 1876, on n'avait dans le commerce, en fait de dérivés naphtyliques, que le jaune de Martius, le dinitronaphtol et le rose de Magdala, la safranine de la série.

En 1869, la synthèse de l'alizarine par Graëbe et Liebermann appela l'attention des chimistes, plus particulièrement sur les dérivés de l'anthracène, qui pendant quelques années, furent un champ d'investigations préféré.

En 1876, les matières colorantes azoïques furent l'objet de recherches simultanées de la part de MM. Witt, Caro et Roussin. Les orangés I et II de Poirrier, dont la découverte est due à M. Roussin, firent sensation par leur beauté et leur solidité. Au moment de leur apparition sur le marché, leur composition était inconnue. M. Hofmann les analysa, et montra qu'ils étaient des dérivés du naphtol. Cette publication rappela l'attention des chimistes industriels sur la série naphtylique qui, depuis ce temps n'a cessé d'être l'objet des études les plus suivies. En particulier depuis la découverte du Rouge Congo en 1884 (formée par l'action du tétrazodiphényle sur l'acide naphtionique) et des autres couleurs directes analogues, l'étude des dérivés sulfoniques et carboxyliques des naphtylamines, des naphtols, des dioxynaphtalines et des amidonaphtols, prit une extension absolument imprévue, et donna des résultats extrêmement intéressants, tant au point de vue de la pratique que de la théorie.

Etant donnée la structure relativement compliquée du naphtalène, qui se compose de deux noyaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs, le nombre des dérivés isomères peut être très-considérable. Même avant que le naphtalène ne fut devenu une matière première industriellement intéressante, un nombre assez important de ces produits a été préparé et décrit, et de nombreux mémoires touchant aux dérivés du naphtalène avaient paru en France, en Allemagne, en Angleterre, en Suède et en d'autres pays encore.

Dès 1880 MM. Reverdin et Noelting, prévoyant l'importance que l'étude du naphtalène devait prendre, eurent l'idée de réunir en tableaux synoptiques les dérivés connus jusqu'alors. Le nombre des corps décrits était de *153*. En 1888, en présence de l'extension considérable de ce domaine, une nouvelle édition devint nécessaire ; elle ne contenait déjà pas moins de *380* dérivés. Enfin, en 1893, M. Reverdin, cette fois en collaboration avec M. H. Fulda, remania complètement son ouvrage qui renferme maintenant la nomenclature de *923* substances. Depuis treize ans, le nombre des dérivés bien étudiés du naphtalène a donc été sextuplé.

C'est sur ce nouvel ouvrage que nous voudrions appeler l'attention des chimistes, persuadés que même ceux qui, par la nature de leurs travaux, sont plus étrangers à la série naphtylique, le consulteront avec intérêt.

L'ouvrage se compose de deux volumes. Le premier contient en une série de tableaux, tous les dérivés du naphtalène : mono-substitués, bi-substitués, tri, etc., jusqu'aux octo-substitués Pour chaque corps, on indique le point de fusion ou d'ébullition, les divers modes de préparation et la constitution ; des numéros d'ordre renvoient au second volume qui contient la bibliographie complète. Cette disposition est très pratique ; les tableaux ne se trouvent pas encombrés par les indications de la littérature, et sont par conséquent plus clairs.

Le nombre des produits de substitution du naphtalène est énorme. Les dérivés monosubstitués existent sous deux modifications, les dérivés bisubstitués sont 10, si les deux groupes substituants sont identiques, sous 14 s'ils sont différents ; pour les dérivés trisubstitués, nous avons 14 isomères à substituants égaux, 42 si deux sont égaux et le troisième différent, et 84 si les trois sont différents. Si le degré de substitution devient plus élevé, le nombre des ismères s'accroît rapidement et finit par devenir colossal. Ainsi le dérivé heptasubstitué

$$C_{10}\ H\ A\ B\ C\ D\ E\ F\ G$$

(ou les lettres désignant des groupes substituants) offre 10080 isoméries.

Reverdin und Fulda, Tabellarische Ubersicht der Naphtalin derivate. Deux parties (tableaux et texte; Georg et Cie, éditeurs. Bâle, Genève, Lyon. Prix : 20 fr. (Cet ouvrage a obtenu une médaille d'argent de la Société Industrielle de Mulhouse.)

NOMBRE des groupes substituants différents	MONO		DI		TRI		TETRA		PENTA		HEXA		HEPTA		OCTO-DÉRIVÉS	
1	A	2	A. A.	10	A. A. A.	14	A. A. A. A.	22	A. A. A. A. A.	14	A. A. A. A. A. A.	10	A. A. A. A. A. A. A.	2	A. A. A. A. A. A. A. A.	1
2			A. B.	14	A. A. B.	42	A. A. A. B A. A. B. B	70 114	A. A. A. A. B. A. A. A. B. B.	70 140	A. A. A. A. A. B. A. A. A. A. B. B. A. A. A. B. B. B.	42 114 140	A. A. A. A. A. A. B. A. A. A. A. A. B. B. A. A. A. A. B. B. B.	14 42 70	A. A. A. A. A. A. A. B A. A. A. A. A. A. B. B. A. A. A. A. A. B. B. B. A. A. A. A. B. B. B. B.	2 10 14 22
3					A. B. C.	84	A. A. B. C.	210	A. A. A. B. C. A. A. B. B. C.	280 420	A. A. A. A. B. C. A. A. A. B. B. C. A. A. B. B. C. C.	210 420 648	A. A. A. A. A. B. C. A. A. A. A. B. B. C. A. A. A. B. B. B. C. A. A. A. B. B. C. C.	84 210 280 420	A. A. A. A. A. A. B. C. A. A. A. A. A. B. B. C A. A. A. A. B. B. B. C. A. A. A. A. B. B. C. C. A. A. A. B. B. B. C. C	14 42 70 114 140
4							A. B. C. D.	420	A. A. B. C. D.	840	A. A. A. B. C. D. A. A. B. B. C. D.	840 1260	A. A. A. A. B. C. D. A. A. A. B. B. C. D. A. A. A. B. C. D. E.	420 840 1260	A. A. A. A. A. B. C. D. A. A. A. A. B. B. C. D. A. A. A. B. B. B. C. D. A. A. A. B. B. C. C. D. A. A. B. B. C. C. D. D.	84 210 280 420 648
5									A. B. C. D. E.	1680	A. A. B. C. D. E.	2520	A. A. A. B. C. D. E. A. A. B. B. C. D. E.	1680 2520	A. A. A. A. B. C. D. E. A. A. A. B. B. C. D. E. A. A. B. B. C. C. D. E.	420 840 1260
6											A. B. C. D. E. F.	5040	A. A. B. C. D. E. F.	5040	A. A. A. B. C. D. E. F. A. A. B. B. C. D. E. F.	1680 2520
7													A. B. C. D. E. F. G.	10080	A. A. B. C. D. E. F. G.	5040
8															A. B. C. D. E. F. G. H.	10080

On trouvera, page 179, un tableau encore inédit, dressé par M. Fulda, et montrant le nombre des isomères, pour les divers degrés de substitution.

Au point de vue industriel, les dérivés les plus importants sont les naphtylamines, les naphtols, les dioxynaphtalines, les naphtène diamines et les amidonaphtols, ainsi que les acides mono et poly sulfoconjugués de tous ces corps.

En 1880 on connaissait deux acides monosulfoconjugés des naphtols et deux bisulfoconjugués ; actuellement 11 mono et au moins une douzaine de bi ont été décrits et sont pour la plupart employés dans l'industrie.

L'étude de tous ces isomères a montré qu'au point de vue des matières colorantes la position des groupes substituants a une importance considérable.

Parmi les dérivés des dioxynaphtalines et des amidonaphtols, ceux de la série péri 1. 8 surtout ont acquis une grande importance. Les dérivés 1. 8, comme les ortho 1. 2 et 2. 3, donnent des colorants tirant sur mordants métalliques, mais ces colorants surpassent de beaucoup en beauté et en stabilité, ceux de l'ortho série.

Les amidonaphtols présentent aussi un intérêt particulier. Suivant qu'on les copule avec les dérivés diazoïques, en solution acide ou en olution alcaline, le groupe diazoïque est orienté par le groupe Az H^2 ou le groupe OH.

OH —AzH^2 SO^3H

On obtient à volonté

HO —Az=Az—R —AzH^2 SO^3H ou OH R—Az=Az AzH^2 SO^3H

Les colorants de la deuxième série, contenant un groupe Az H^2 libre, se laissent de nouveau diazoter, soit en nature, soit sur le tissu, et donnent par combinaison avec des « développeurs » des nuances nouvelles.

Eu égard à ces propriétés intéressantes, les acides amidonaphtolsulfoniques ont attiré tout particulièrement l'attention des fabricants de matières colorantes.

A la fin de 1887 on en connaissait *un seul*; l'ouvrage actuel ne mentionne pas moins de 30 acides amidonaphtolmonosulfoniques dont 21 de constitution connue et 13 amidonaphtoldisulfoniques ; on voit quels progrès énormes ont été faits depuis 6 ans.

L'*Ironogène*, le développeur préféré de tant de photographes est l'acide 2. 1. 6 :

AzH^2 OH SO^3H

C'est le plus ancien de tous les acides amido-naphtolsulfoniques, mais ce n'est que vers 1888 que M. Andresen l'indroduisit dans la technique photographique.

Au point de vue thérapeutique, les dérivés du naphtalène ont également fourni leur contingent. Le naphtalène et les naphtols sont d'excellents antiseptiques et tout particulièrement le sel de calcium de l'acide β-naphtolsulfonique a acquis de l'importance, grâce aux recherches de MM. Dujardin-Beaumetz et Slackler, qui le nomment *Asaprol*.

Ce corps a la formule $(C^{10}H^7O.SO^3)^2Ca$; il est par conséquent un analogue de l'acide éthylsulfurique $C^2H^5O.SO^3H$.

M. Yoar Bang a employé ce même dérivé sous le nom d'*Abrastol* à la conservation des vins.

Parmi les acides amidonaphtolsulfoniques les plus importants, au point de vue de l'industrie des matières colorantes, semblent être les dérivés de la série 18, et aussi ceux de la série 17.

A la première n'appartiennent pas moins de six acides monosulfoniques, tous ceux que la théorie fait prévoir, et l'acide disulfonique H, dont dérivent les *bleus purs de diamine* et d'autres colorants directs d'une grande beauté.

A l'amidonaphtol 17 correspond l'acide dit γ, dont dérivent les *noirs diamine*, devenus si importants dans la teinture du coton.

Il est certain que la naphtaline offre encore des trésors sans nombre aux explorateurs qui chercheront dans ses coins et recoins inexplorés ; pour y guider leurs pas et les empêcher de s'égarer, nous ne saurions leur recommander de meilleur compagnon que le livre de MM. Reverdin et Fulda.

LAQUES ET PIGMENTS

Études sur la formation des laques colorées

Par **M. le Dr Carl-Otto Weber.**

(*Suite et fin.*) (1)

(*Dingler's Polyt. Journal*, Août 1893, p. 160 et 186.)

DEUXIÈME PARTIE

Sur les laques dérivées de couleurs acides.

Nous entendons par « *couleurs acides* » les matières colorantes capables de former des laques avec les bases organiques ou minérales.

On a montré, dans la première partie de ce travail, que toutes les couleurs basiques qui engendrent des laques contiennent au moins un groupe amidogène salifiable qui détermine précisément leur aptitude à former des laques colorées. Dans le cas des matières colorantes acides, le groupe hydroxyle joue un rôle analogue, plus influent toutefois et plus complexe que celui du groupe amidogène dans les colorants basiques. — C'est ainsi que le nombre des groupes amidogènes réunis dans une molécule colorante n'influe que peu ou pas la propriété d'engendrer des laques. Dans les couleurs acides, au contraire, cette propriété dépend non seulement du nombre des groupes hydroxyles, mais encore de leurs positions relatives dans la molécule. Bien plus, certaines couleurs hydroxylées acquièrent le pouvoir, qui leur manque, de former des laques, par l'introduction de certains groupes atomiques, notamment de radicaux acides, modifications qui, pour d'autres couleurs hydroxylées et pour la plupart des couleurs basiques, entraînent au contraire l'inaptitude partielle ou complète à la formation des laques.

Les groupes qui agissent ainsi sont : le groupe sulfonique ($SO^2.OH$), le carboxyle ($CO.OH$), le groupe nitro (AzO^2), le groupe nitroso ou quinonoxime ($AzOH.O$), enfin les halogènes.

Les groupes sulfo et carboxyle sont par eux-mêmes salifiables et par suite aptes à former des laques. Le groupe nitro, les halogènes ne sont pas par eux-mêmes capables de laques ; nous n'en parlerons pas dans la suite et nous nous bornerons à rappeler ici que l'introduction de ces groupes, notamment de AzO^2, exalte la fonction acide des matières colorantes hydroxylées ; exemples : le nitrophénol, la nitro-alizarine, etc.

Si donc, pour les couleurs basiques, le groupe amidogène seul intervient dans la formation des laques, pour les couleurs acides les laques peuvent se produire aux dépens d'un ou plusieurs groupes hydroxyles, sulfoniques ou carboxyles. Ici, le phénomène est donc en apparence plus complexe, et nous devons nous demander d'abord si, lorsqu'une molécule colorante contient plusieurs de ces groupes, nous devons tenir compte ou non du pouvoir spécifique de former des laques inhérent à chaque groupe.

Parmi les quatre groupes salifiables (1) précités, l'hydroxyle et l'amidogène seuls peuvent exister isolément dans une molécule colorante ; le carboxyle ou le groupe sulfo n'y peuvent figurer qu'accompagnés d'un ou plusieurs amidogènes ou hydroxyles. On sait en effet que ces derniers sont des *chromogènes*, c'est-à-dire des groupes dont l'introduction dans certains complexes aromatiques, incolores ou colorés, transforme ceux-ci en colorants.

$$HC\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{cases} \qquad HO-C\begin{cases}C^6H^4.AzH^2\\C^6H^4.AzH^2\\C^6H^4.AzH^2\end{cases}$$

Triphénylemethane incolore. — Base de la fuchsine rosaniline.

La transformation de l'hydrocarbure en matière colorante basique résulte ici de la fixation dans la molécule de trois amidogènes et d'un hydroxyle.

L'exemple suivant montre la formation d'une couleur acide en partant du même hydrocarbure :

$$HC\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{cases} \qquad HO-C\begin{cases}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\end{cases} \quad ou \quad C\begin{cases}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\\C^6H^4.O\end{cases}$$

Triphénylemethane Incolore — Carbinol, Anhydride : Aurine.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1894, p. 34.

(2) Nous employons ici le mot *salifiable* dans l'acception de « capable de former des laques », à défaut d'un terme équivalent à l'expression allemande : *lackbildend* ; mais on observera que l'aptitude à former des sels n'a pas de rapports nécessaires avec le pouvoir de former des laques.

Entre la rhodamine et l'éosine, nous trouvons des rapports analogues. De même entre la chrysoïdine et la tropéoline, toutes deux dérivées de l'azobenzol coloré lui-même, mais non colorant :

Azobenzol : $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$
Chrysoïdine : $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4.AzH^2$
Tropéoline : $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4.OH$

L'introduction des groupes carboxyle ou sulfonique dans la molécule de carbures susceptibles de dérivés colorants, ne conduit jamais, comme l'on sait, à la formation de couleurs ; mais la présence de ces groupes dans une molécule colorante exerce une influence très souvent marquée sur l aptitude de cette molécule à engendrer des laques. Ces groupes exaltent en effet à un haut degré la fonction acide de la matière colorante qui en reçoit souvent de précieuses qualités au point de vue tinctorial. Tel est le cas, par exemple, d'un grand nombre de colorants de la classe si nombreuse des composés oxy-azoïques qui doivent leur intérêt pratique en grande partie au groupe sulfo. Ces colorants non sulfoconjugués ne manifestent qu'une faible tendance à former des laques, en raison de leur caractère phénolique peu accusé ; ils se dissolvent peu ou pas du tout (en se salifiant) dans les alcalis caustiques, même concentrés. On comprend dès lors que des bases moins puissantes comme la baryte, la chaux ou l'alumine, ne puissent former avec eux des sels, c'est-à-dire des laques. L'introduction d'un ou plusieurs groupes sulfo, en les transformant en acides énergiques, dont les sels alcalins sont bien solubles dans l'eau, les rend aptes à la formation de laques. Le même phénomène se produit avec les couleurs hydroxylées déjà salifiables par elles-mêmes ; la sulfoconjugaison exalte leur caractère acide. L'introduction du groupe sulfo modifie d'ailleurs la capacité des couleurs hydroxylées à former des laques, en ce sens que la fonction faiblement acide de l'oxhydryle phénolique se trouve masquée par la fonction acide très marquée du groupe sulfo. La comparaison des pouvoirs salifiants de l'alizarine et de l'alizarine sulfoconjuguée (alizarine S) fait ressortir à l'évidence cette modification spécifique. Nous reviendrons plus loin sur cet exemple.

L'action du groupe sulfo sur les colorants basiques et notamment sur les couleurs amido-azoïques dont le caractère basique est très atténué, souvent presque nul, est aussi remarquable que son action sur les couleurs hydroxylées. Soit que l'on ait affaire à des couleurs basiques salifiables comme les dérivés amidés du triphényleméthane, soit à des composés presque indifférents, comme la plupart des amido-azoïques, l'introduction du groupe sulfo les transforme tous en couleurs acides dont le caractère basique primitif, même très accusé dans la matière colorante non sulfoconjuguée, paraît avoir totalement disparu.

L'introduction du groupe carboxyle provoque des métamorphoses analogues des couleurs acides ou basiques ; le caractère acide des premières s'en trouve fortement exalté et la fonction basique des secondes en est complètement masquée. D'un autre côté, les couleurs carboxylées offrent des caractères spéciaux, distinctifs de ceux des couleurs sulfoconjuguées correspondantes. Nous verrons plus loin que l'aptitude spécifique à former des laques diffère souvent de beaucoup des unes aux autres. Disons ici qu'à cet égard et en thèse générale, les couleurs carboxylées tiennent le milieu entre les couleurs hydroxylées ou amidées et leurs dérivés sulfoniques.

Dans les considérations qui précèdent, nous n'avons envisagé que les matières colorantes artificielles et non les nombreux pigments naturels qui jouent encore un rôle important dans la teinture.

C'est avec intention que nous avons négligé de distinguer ces deux classes de produits, par la raison simple qu'il n'existe plus entre elles aujourd'hui de différence chimique essentielle.

Les deux colorants naturels les plus importants, l'alizarine et l'indigo, s'obtiennent synthétiquement. (Nous n'avons pas à tenir compte ici de ce fait que la fabrication industrielle de l'indigo n'est pas à l'heure actuelle une affaire de bon revenu). Nous savons que toutes les couleurs naturelles qu'on ne prépare pas encore artificiellement appartiennent aux classes des couleurs hydroxylées ou kétoniques dont les propriétés générales nous sont aujourd'hui bien connues par l'étude des colorants de ces mêmes classes obtenus par l'industrie. Si la constitution de toutes les couleurs naturelles n'a été élucidée que tout récemment, il n'en est pas moins acquis que leur synthèse est réalisable et que les voies pour y parvenir sont tracées. On a dit, on dit encore de nos jours que seules les couleurs naturelles forment de véritables laques. Cette assertion prouve une incurable paresse d'esprit ou une profonde ignorance ; elle n'a pas lieu cependant de nous surprendre, sachant que la fabrication en grand des laques est encore abandonnée aujourd'hui presque partout à l'empirisme le plus primitif (1).

(1) « Dass die Fabrication der Farblacke gegenwaertig noch vielfach nichts als Schmiererei im Grossen ist. »

I. — *Formation de laques par le groupe hydroxyle.*

Les couleurs ne contenant comme groupes salifiables qu'un ou plusieurs hydroxyles son relativement nombreuses et appartiennent aux classes suivantes :

a) Couleurs nitrées.
b) Couleurs oxy-azoïques (non sulfoconjuguées).
c) Couleurs de la classe des quinoximes (nitrosées).
d) Couleurs oxykétoniques.
e) Couleurs du triphényleméthane.
f) Oxazines.
g) Couleurs naturelles de constitution mal connue.

Les couleurs nitrées (*a*) et beaucoup d'oxy-azoïques (*b*) sont des molécules monohydroxylées ; toutes les autres sont di ou polyhydroxylées. La classe des quinoxymes (nitroso-dérivés) forme une exception sur laquelle nous reviendrons.

Parmi les couleurs monohydroxylées, les nitrodérivés offrent seuls un intérêt technique. Le caractère acide du groupe hydroxyle est en effet si peu marqué, que les couleurs oxy-azoïques monohydroxylées n'ont aucune valeur pour la teinture. Celles dont le poids moléculaire est relativement faible sont solubles dans les lessives alcalines étendues d'où les sels des terres alcalines et des métaux les précipitent sous forme de laques ; mais ces laques manquent de brillant et de solidité ; l'acide acétique en extrait la base tandis que d'une autre part les alcalis caustiques les décomposent en déplaçant la terre alcaline ou l'oxyde métallique et redissolvent la matière colorante. Les laques barytique, calcaire, magnésique ou zincique de ces couleurs sont presqu'insolubles dans l'alcool, preuve que ces composés sont de véritables laques malgré leur instabilité. On obtient par exemple avec une solution alcaline de Soudan I (oxyazoïque préparé avec le chlorure de diazobenzol et le β-naphtol) et le chlorure de baryum un précipité de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5\text{—}Az\text{=}Az\text{—}C^{10}H^6O \\ C^6H^5\text{—}Az\text{=}Az\text{—}C^{10}H^6O \end{matrix}\right\rangle Ba$$

qui est une véritable laque. En additionnant la solution alcaline de Soudan I, de sel d'alumine ou de chrome, on voit se former un précipité assez analogue à la laque barytique ; mais un examen plus attentif montre que ce précipité n'est qu'un mélange intime de matière colorante libre et d'alumine ou d'oxyde de chrome, l'alcool en extrayant avec la plus grande facilité toute la substance organique et laissant un résidu insoluble d'hydrate d'oxyde. On voit par cet exemple que le pouvoir de former des laques est peu développé dans les couleurs oxyazoïques, puisque, si elles sont capables de se salifier avec les terres alcalines, pour donner des laques extrêmement instables, elles n'en fournissent point du tout avec les hydrates d'alumine et de chrome qui sont, comme nous le verrons plus loin, les agents typiques de formation des laques des couleurs acides.

Les couleurs monohydroxylées nitrées offrent à la formation de laques des conditions plus favorables. Nous en étudierons trois :

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix} OH \\ AzO^2 \\ AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}\right. \qquad C^6H^2\left\{\begin{matrix} OH \\ CH^3 \\ AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix} C(OH)\text{=}C(AzO^2) \\ | \\ C(AzO^2)\text{=}CH \end{matrix}\right.$$

Trinitrophénol. Acide picrique. — Dinitrocrésol. Jaune Victoria. — Dinitronaphtol. Jaune de Martius.

Nous ne parlerons pas de quelques autres nitrodérivés colorants, comme le jaune salicylique, le jaune-soleil, etc., qui ne sont plus dans le commerce. Tous ces colorants sont des acides bien caractérisés ; comme nous l'avons déjà rappelé, le groupe AzO^2, quoiqu'incapable isolément de fonctionner comme groupe salifiable, jouit au plus haut degré de la propriété d'exalter le caractère acide de l'hydroxyle co-existant dans la même molécule. Cette influence est si marquée que l'introduction de plusieurs groupes AzO^2 dans la molécule d'un hydrocarbure aromatique transforme celui-ci en véritable acide dont un atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal. Le groupe nitro peut même métamorphoser en acides certaines bases aromatiques; tel est le cas de l'*aurantia*, par exemple, sel ammoniacal de l'hexanitrodiphénylamine :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^2(AzO^2)^3 \\ C^6H^2(AzO^2)^3 \\ AzH^4 \end{matrix}\right.$$

Bien que les nitrodérivés précités soient des acides énergiques, leur pouvoir de former des laques est cependant très faible, sans doute parce que leurs sels de chrome, d'alumine, de baryte, de chaux et de zinc sont tous, sans exceptions, très solubles dans l'eau. Seuls, les sels de quelques métaux lourds, notamment du plomb, en précipitent des laques insolubles ; mais celles-ci manquent de solidité à la lumière et de stabilité ; les acides et les alcalis les décomposent facilement. Donc, quoiqu'acides énergiques, ces couleurs manquent d'intérêt pour la préparation des laques. Nous voyons dès lors que l'aptitude à former des laques n'est pas en rapport direct avec l'énergie acide de la matière colorante comme l'est, au contraire, l'aptitude à former des sels. C'est là une observation très intéressante et qui différencie nettement, en ce qui concerne la formation des laques, les couleurs acides d'avec les couleurs basiques, l'aptitude de ces dernières à engendrer des laques étant fonction directe de leur énergie basique.

L'examen des molécules colorantes à deux ou plusieurs hydroxyles a jeté un jour nouveau sur le phénomène qui nous occupe. On a reconnu que, de deux couleurs dihydroxylées de même composition, mais isomériques par des différences de position des groupes hydroxyles, l'une possède au plus haut degré la propriété de former des laques, tandis que l'autre ne la manifeste que très atténuée, pas plus marquée qu'une couleur monohydroxylée. Cette question a fait l'objet de nombreux et importants travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de Lieberman, de Kostanecki et de Noelting. Aux deux premiers nous devons la démonstration que, parmi les nombreuses dioxy-anthraquinones prévues par la théorie, une seule, l'alizarine :

CO CH OH CO

est capable de teindre le coton mordancé, en d'autres termes, de former avec les oxydes de chrome ou d'alumine des laques stables.

Les isomères de l'alizarine ne forment de laques ni avec l'oxyde de chrome, ni avec l'alumine. Celles qu'ils fournissent avec les terres alcalines et avec le zinc sont aussi ternes et aussi instables que les laques des couleurs oxy-azoïques.

En thèse générale, ces travaux ont prouvé que les dioxy ou poly-oxy-anthraquinones ne forment de laques stables qu'à la condition que deux au moins des hydroxyles soient dans la position ortho, l'un par rapport à l'autre.

L'étude des nitroso-naphtols a conduit Kostanecki à des conclusions tout à fait analogues. Dans ce groupe des quinoximes, on connaît quelques colorants dont l'aptitude à former des laques est des plus signalée : tous contiennent les groupes substituants en position ortho (fig. *a* et *b*) ; les isomères qui ne sont pas dans ce cas ne teignent pas les mordants, alumine, oxydes de chrome ou de fer (fig. *c*).

(*a*) O =Az.OH
β-nitroso — α-naphtol

(*b*) Az—OH =O
α-nitroso — β-naphtol

(*c*) O Az.OH
α-nitroso — α naphtol
(ne donne pas de laques)

On a signalé des relations analogues entre la position ortho des substituants et l'aptitude à former des laques pour les dérivés nitrés et nitrosés de la quinoléïne. (*Berichte d. d. Chem. Gesellsch,* 1891, p. 150 et 156).

OH OH

La même règle apparaît dans la classe des azoïques : La *Badische Anilin und Sodafabrik* a montré que l'ortho dioxynaphtaline (2-3) donne, en se combinant aux diazodérivés, des couleurs azoïques qui se fixent sur mordants avec la même facilité que l'alizarine, et l'on ne peut guère douter que cette propriété résulte de la position relative des deux hydroxyles.

L'aptitude à former des laques est donc, dans le cas des colorants di-hydroxylés, une fonction simple de leur constitution. Le mécanisme même de cette formation est un phénomène complexe encore assez mal connu, malgré les intéressants travaux de Liechti et Suida. (Fischer. *Jahresberichte*, 1885, p. 1000). Ces auteurs ont pris comme sujet de leurs études la classique alizarine et constaté d'abord le fait assez inattendu que l'alumine hydratée pure ne se combine pas directement avec l'alizarine, même lorsqu'on chauffe les deux substances en présence de l'eau à 150° C en tubes scellés ; mais l'alizarate aluminique se forme en présence d'une trace d'alcali, voire même d'acétate de sodium. Pour obtenir des produits de compo-

sition constante, ils ont procédé par double décomposition entre des solutions ammoniacales d'alizarine et du sulfate d'alumine, et préparé ainsi les alizarates définis :

Al^2O^3	$(C^{14}H^6O^3)^3$	alizarate normal.
$Al^2\,(OH)^3$	$(C^{14}H^6O^3)$ 1 1/2	alizarate tribasique.
$Al^2\,(OH)^5$	$(C^{14}H^6O^3)$ 1/2	alizarate pentabasique.

L'alizarate normal est extrêmement soluble dans l'eau ; dans une atmosphère de vapeurs ammoniacales, il est même déliquescent.

Les alizarates tri et pentabasiques sont totalement insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque, le premier facilement, le second, au contraire, avec peine. La solubilité sans décomposition de ces sels aluminiques dans l'ammoniaque est déjà bien remarquable ; mais ce qui l'est plus encore, c'est que l'addition d'un phosphate soluble à une pareille dissolution ne provoque pas de précipité de phosphate d'alumine. Si l'on vient à aciduler une solution ammoniacale d'alizarate, additionnée de phosphate, au moyen d'acide acétique, on obtient des précipités rouges magnifiques, qui contiennent de l'alizarine, de l'acide phosphorique et l'alumine.

L'éther n'extrait pas d'alizarine du précipité séché, preuve que la matière colorante n'y existe pas en liberté, comme le faisait présumer la couleur rouge vive de la laque.

La propriété de se dissoudre sans décomposition dans l'ammoniaque diluée est commune à toutes les laques aluminiques des colorants orthodihydroxylés. Les laques d'oxyde ferrique se comportent en partie de même, mais non les laques de chrome. Qu'il y ait dissolution ou non, dans aucun cas, l'ammoniaque ne décompose les laques d'alizarine. Celles-ci montrent une égale stabilité à l'égard des acides étendus ; seuls, les acides chlorhydrique et sulfurique dilués les décomposent par une ébullition soutenue. Il est de même des laques de fer et de chrome ; mais l'alizarate de calcium est déjà décomposé à froid par l'acide acétique étendu. C'est là, comme on le voit, un ensemble de propriétés curieuses qui différencient nettement ces laques des sels organiques ordinaires d alumine, de chrome ou de fer.

Nos études sur les laques des couleurs basiques nous ont appris que les laques tanniques sont généralement inférieures comme solidité et brillant aux laques doubles, formées par la matière colorante, le tannin et un oxyde métallique. Souvent même, les précipités engendrés par le tannin dans les solutions des couleurs basiques ne sont pas de vraies laques, mais bien des sels, des tannates plus ou moins insolubles.

On observe avec les couleurs orthodi-hydroxylées un phénomème du même genre : ici nous rencontrons également des combinaisons ternaires de matière colorante, d'alumine ou de chrome et d'un troisième composé, plus stables que les laques simples.

Pour les couleurs basiques, l'agent typique de formation des laques est le tannin ; l'oxyde métallique le plus approprié à la genèse de laques doubles est l'oxyde d'antimoine.

Dans le cas des couleurs acides, les terres (alumine, oxyde de fer, oxyde de chrome) sont les agents typiques ; l'oxyde métallique qui fournit les laques les plus solide est l'oxyde de calcium.

Le parallèle que nous venons d'établir entre les deux espèces de laques semblerait assez superficiel si l'on ne se rappelait que les terres se comportent à l'égard des bases énergiques comme des acides, formant avec elles des sels bien caractérisés, aluminates, chromites. L'aluminate de calcium est un produit très employé dans l'industrie.

L'influence si marquée de la chaux dans la teinture en rouge turc s'explique très bien par l'action des alizarates d'alumine sur les sels de calcium. Ajoutons à une solution aqueuse ou ammoniacale d'alizarate d'alumine un sel de calcium, nous provoquons aussitôt la formation d'une laque aluminico-calcaire. Les propriétés de la laque double ainsi formée, nuance, propriétés physiques et chimiques, dépendent beaucoup des rapports des constituants entre eux. Les laques :

$$(Al^2O^3)^3(CaO)^4(C^{14}H^6O^3)^{10}$$
$$(Al^2O^3)^3(CaO)^3(C^{14}H^6O^3)^8$$
$$(Al^2O^3)^3(CaO)^3(C^{14}H^6O^3)^{7.5}$$

sont très solubles dans l'ammoniaque étendue. Les laques :

$$(Al^2O^3)^3(CaO)^3(C^{14}H^6O^3)^{6.75}$$
$$(Al^2O^3)^3(CaO)^{1.2}\,(C^{14}H^6O^3)^{3.6}$$
$$(Al^2O^3)^3(CaO)^{2.75}(C^{14}H^6O^3)^{6.45}$$

ne sont que partiellement solubles dans l'ammoniaque, et :

$$(Al^2O^3)^3(CaO)^{4.5}(C^{14}H^6O^3)^{10}$$
$$(Al^2O^3)^3(CaO)^{1\,2}(C^{14}H^6O^3)^{10}$$

y sont totalement insolubles. Un excès d'alumine n'influence ni la beauté, ni la solidité, ni la solubilité de la laque. Un excès de chaux ternit sensiblement la nuance. Les laques aluminiques sont d'ailleurs les plus intéressantes des laques d'alizarine ; celles de chrome, qui sont brunes, et celles de fer, d'un violet assez effacé, n'ont aucune valeur, en dehors de leurs emplois assez restreints dans l'impression sur indiennes. Pour d'autres couleurs orthodihydroxylées, notamment les bleus, les violets et les verts, les laques chromiques sont, au contraire, bien supérieures aux laques d'alumine correspondantes.

D'après cela il convient, dans la préparation des laques d'alizarine, d'éviter la présence des plus faibles traces de sels de fer et d'employer la chaux et l'alumine en proportions à peu près moléculaires et, dans tous les cas, sans excès de terre alcaline.

Les laques chromiques des couleurs orthodihydroxylées sont beaucoup moins sensibles que les laques d'alizarine ; néanmoins la présence de la chaux est aussi indispensable, dans la plupart des cas, pour conduire à de bons résultats. Beaucoup de couleurs naturelles dont la constitution n'est pas exactement connue mais qui sont, à n'en pas douter, des dérivés ortho dihydroxylés, ne donnent de belles laques que si l'on associe la chaux à l'alumine pour la précipitation de la matière colorante. C'est ce que l'on sait depuis longtemps pour le campêche par exemple et pour la cochenille.

Dans la classe des couleurs nitrosées, des quinoximes, qu'on peut considérer aussi, par extension, comme des dérivés orthodihydroxylés, la tendance à former des laques doubles est beaucoup moins marquée. Ces couleurs (dinitrosorésorcine, gambine, dioxime), ne forment avec l'alumine que des laques jaunes ou brunes, sans intérêt ; il est de même avec l'oxyde ferrique ; mais ces colorants se combinent avec l'oxyde ferreux et les laques formées sont aussi remarquables par leur belle nuance verte que par leur solidité.

A ces exemples nous pourrions en ajouter beaucoup d'autres ; ceux que nous avons cités suffisent, pensons-nous, pour démontrer que la position des groupes substitués exerce une influence dominante sur la propriété des couleurs polyhydroxylées d'engendrer des laques de nuances brillantes et solides. Nous voyons d'ailleurs là même règle se poursuivre pour d'autres classes de colorants, ainsi pour les oxazines, les triphénylemethanes, etc.

Alors que l'éosine : $C\left\{\begin{array}{l} C^6HBr^2{-}OH \ (1) \\ \quad > O \ (3) \ (3) \\ C^6HBr^2{-}OH \ (1) \\ C^6H^4{-}CO{-}O \end{array}\right.$ ne fournit de laques ni avec l'alumine, ni avec les oxydes de chrome ou de fer et que ses laques zinciques ou plombiques sont des plus instables, la galléïne, dont la constitution est analogue, mais qui contient deux hydroxyles dans la position ortho :

$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^3.OH \ (1) \\ \quad > O \ (2) \ (2) \\ C^6H^3.OH \ (1) \\ C^6H^4{-}CO{-}O \end{array}\right.$ fournit des laques qui ne le cèdent en rien, comme solidité, aux laques d'alizarine.

II. — *Formation de laques dans le groupe carboxyle*

Comme nous l'avons déjà remarqué, le groupe carboxyle ne peut exister dans une molécule colorante qu'en présence d'un ou plusieurs groupes hydroxyle ou amidogène. Le carboxyle, comme le groupe sulfo dont nous parlerons plus loin, n'est pas un chromogène, mais, en raison de son caractère nettement acide, il joue dans certains colorants un rôle capital pour la formation des laques. On peut, jusqu'à un certain point, envisager le carboxyle comme un groupe hydroxyle séparé du noyau de la molécule colorante par le carbonyle CO. De là une double fonction : d'une part celle d'un groupe salifiable apte à lui seul à former des laques : d'autre part, en présence d'autres groupes hydroxylés, la fonction d'un autre groupe hydroxyle occupant la même position, de telle sorte que, dans une matière colorante, lorsqu'un groupe carboxyle se trouve en ortho par rapport à un hydroxyle, la molécule possède la même tendance à former des laques que si elle était ortho-dihydroxylée. Nous avons donc à examiner les quatre combinaisons suivantes de groupes salifiables dans une molécule colorante :

1) $N\left\langle\begin{array}{l} OH \ (3) \text{ ou } (4) \\ CO.OH \ (1) \end{array}\right.$ 2) $N\left\langle\begin{array}{l} OH \ (2) \\ CO.OH \ (1) \end{array}\right.$

3) $N\left\langle\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right.$ 4) $N\left\langle\begin{array}{l} AzH^2 \\ OH \ (2) \\ CO.OH \ (1) \end{array}\right.$

Si, comme dans l'exemple (1) l'hydroxyle est en méta ou en para, par rapport au carboxyle, le dernier groupe seul est capable de former des laques. De pareilles combinaisons engendrent des laques généralement ternes, souvent peu stables, sans intérêt technique. Remarquons d'ailleurs que le commerce ne fournit aucun colorant de ce type. J'en ai préparé un par l'action du chlorure de diazobenzol sur l'acide méta-oxybenzoïque :

$$C^6H^5—Az{=}Az \left\langle \begin{array}{l} OH\ (3) \\ CO.OH\ (1) \end{array} \right.$$

Il est jaune, très peu soluble dans les alcalis étendus, et teint la laine directe ou chromée sur bains acidulés, en nuances peu nourries, ternes, qui pâlissent et disparaissent presque entièrement au savonnage. Si l'on prépare un colorant analogue, en partant de la nitraniline au lieu d'aniline, le produit est plus brillant, plus soluble, mais ses propriétés tinctoriales, son pouvoir de former des laques ne sont pas améliorés.

Au contraire, les isomères, produits avec l'aniline ou la paranitraniline et l'acide salicylique, forment des laques d'alumine et de chrome dont la solidité ne le cède en rien aux laques d'alizarine. Les teintures sur laine chromée résistent au bain de savon bouillant.

Toutes les matières colorantes contenant le carboxyle et l'hydroxyle en position ortho se comportent de même, et j'ai constaté que les couleurs directes pour coton, contenant l'acide salicylique au nombre de leurs constituants, fournissent toutes, sans exception, des teintures d'une exceptionnelle solidité sur la laine chromée. Les laques de chrome sont de beaucoup les plus intéressantes pour ces colorants et les meilleurs résultats s'obtiennent en présence de petites quantités de chaux, c'est-à-dire par la formation de laques doubles.

On ne connaît qu'un petit nombre de couleurs contenant à côté du groupe carboxyle un ou plusieurs amidogènes. Toutes se comportent comme des acides faibles, c'est-à-dire que le groupe carboxyle est resté salifiable et capable de laques, tandis que le ou les groupes amidogènes ont entièrement ou en grande partie perdu cette propriété. Lorsqu'il y a plusieurs Az H^2, l'un d'eux reste quelquefois salifiable. De semblables couleurs doivent donc nous conduire à des types de laques spéciaux que nous n'avons pas encore rencontrés jusqu'ici. Nous aurons affaire à des laques encore plus complexes avec les couleurs constituées d'après le schéma (4), contenant à la fois un carboxyle et des hydroxyles à côté de groupes amidogènes. Si aucun des groupes hydroxyles ne se trouve en ortho par rapport au carboxyle ou par rapport à un autre hydroxyle, la couleur aura les propriétés générales de celles du schéma (3). Dans le cas contraire, nous aurons une couleur se comportant au point de vue laques, comme l'alizarine ; souvent une semblable molécule contient encore un groupe amidogène salifiable et pouvant de son côté engendrer une laque, la matière colorante fonctionnant alors comme une base. On observera toutefois qu'il n'est pas indispensable pour obtenir des laques solides avec des molécules à fonction mixte de satisfaire à la fois leurs tendances acide et basique. Prenons comme exemple la gallocyanine :

$$ClAz(CH^3)^2\ (4)\ C^6H^3 \left\langle \begin{array}{c} (1)\ Az\ (1) \\ (2)\ O\ (2) \end{array} \right\rangle C^6O \left\{ \begin{array}{l} (6)\ CO.OH \\ (4)\ OH \\ (3)\ OH \end{array} \right.$$

Le groupe diméthylamidé possède un caractère basique marqué ; la formule montre qu'il est salifiable (1) et par conséquent, susceptible de laques à la manière d'une couleur basique. Le groupe carboxyle n'est en ortho par rapport à aucun des hydroxyles, mais ceux-ci sont en ortho entr'eux. La couleur est donc ortho-dihydroxylée et possède en effet l'aptitude marquée aux laques des couleurs de cette nature.

Un autre colorant de cet ordre, l'*azo-vert* :

$$C \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4.Az{=}Az \left\{ \begin{array}{l} (4)\ OH \\ (3)\ CO \end{array} \right. \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{array} \right.$$

possède un hydroxyle et un carboxyle en ortho : il doit donc fournir des laques terreuses caractérisées et solides, et c'est, en effet, ce qu'il fournit avec l'oxyde de chrome notamment. Par contre, le groupe méthylamidé du reste triphénylemétliane n'a que de faibles tendances à se salifier et aucune à engendrer des laques (2).

Nous ne saurions dans l'état actuel décider dans quelle mesure il convient de faire contribuer à la formation des laques les groupes salifiables concomitants d'importance secondaire, si on les compare aux groupes à tendance plus marquée aux laques, existant dans la

---

(1) L'exemple ne semble pas bien choisi ; l'azote remplissant dans cette formule la fonction ammonium, et le chlore n'étant par conséquent pas remplaçable par une simple double décomposition par un reste d'acide quelconque.

(2) Circonstance qui vient à l'appui de l'observation de la précédente.

même molécule, dans le but d'obtenir les meilleurs produits possibles, c'est-à-dire les laques les plus belles et les plus solides.

III. — *Formation de laques par le groupe sulfonique.*

Comme le groupe carboxyle, le groupe sulfonique, non chromogène, joue cependant un rôle important, quelquefois tout à fait capital, dans les molécules colorantes amidées ou hydroxylées. La sulfoconjugaison transforme ces couleurs en acides très énergiques et les modifie sensiblement, quant à leur pouvoir colorant et leur aptitude aux laques. Dans ces molécules nous devons envisager, outre l'aptitude à former des sels ou des laques spéciales au groupe SO^3H, les tendances spécifiques des autres groupes susceptibles d'engendrer des laques. Nous sommes ainsi conduits à examiner les combinaisons suivantes :

1) N<OH / $SO^2.OH$ 2) N<AzH^2 / $SO^2.OH$

3) N<OH (1) / OH (2) / $SO^2.OH$ 4) N<O (1) / Az OH (2) / $SO^2.OH$

Malgré le caractère acide si marqué du groupe sulfonique, son introduction dans une molécule paraît exercer une influence plutôt défavorable sur la formation de véritables laques. C'est là un fait analogue à celui que nous avons observé pour le groupe nitro qui, en s'accumulant dans une molécule colorante, la rend de plus en plus impropre à engendrer des laques, tout en augmentant son acidité. Il en est exactement de même pour le groupe sulfo : plus le nombre de ces groupes augmente dans une couleur et plus l'aptitude de celle-ci pour la formation des laques s'atténue ; elle finit même par disparaître entièrement. A côté de ce phénomène principal, on ne peut méconnaître l'influence marquée de la position des groupes sulfo dans la molécule. Celle-ci ressort clairement de l'étude des couleurs azoïques à base d'acides naphtosulfoniques. Des deux acides β-naphtolmonosulfoniques :

SO^3H ... OH
Acide β-naphtol α-monosulfonique

OH ... SO^3H
Acide β-naphtol β-monosulfonique.

Le premier fournit des azoïques précipitables en totalité de leurs solutions avec beaucoup de peine tandis que le second donne des colorants entièrement et facilement précipitable sous forme de laques.

Il en est de même des acides β-naphtoldisulfoniques :

SO^3H / OH / SO^3H
Acide β-naphtoldisulfonique G

OH / SO^3H / SO^3H
Acide β-naphtoldisulfonique R

Le premier engendre avec l'α-diazonaphtaline le ponceau cristallisé (krystallponceau) 6R, couleur qui ne fournit aucune laque. Le second acide se combine avec le même diazodérivé pour former le Bordeaux B. dont on obtient facilement des laques bien caractérisées. Nous pourrions multipler ces exemples de l'influence de la position des groupes sulfoniques sur l'aptitude aux laques ; ceux que nous venons de rappeler nous semblent suffire.

Pour former des laques par le groupe sulfo, on s'adresse presque exclusivement aux sels de baryum qui donnent les meilleurs résultats. A la vérité on obtient plus aisément une précipitation complète avec les sels de plomb, surtout les sels basiques ; mais les laques plombiques des sulfoconjugués sont, à peu d'exceptions près, si instables et si ternes, qu'elles n'ont aucun intérêt pratique. Nous pouvons donc considérer les sels barytiques comme les meilleurs précipitants des couleurs sulfoconjuguées, ou, en d'autres termes, l'oxyde de baryum comme le meilleur agent de formation des laques avec le groupe sulfo.

Reprenons la question : comment se comportent, dans la formation des laques par le groupe sulfo, les autres groupes capables de laques existant dans la molécule ? Considérons d'abord les couleurs constituées d'après notre schéma (1), celles qui ne contiennent à côté du

groupe sulfo qu'un ou plusieurs hydroxyles, dont aucun n'est en ortho par rapport à un autre. De telles couleurs, non sulfoconjuguées, sont, nous l'avons vu, à peu près impropres à la formation de laques ; rien d'étonnant donc à ce que l'introduction d'un groupe acide énergique comme le groupe sulfo enlève à l'hydroxyle la faible aptitude qu'il avait originellement à former des laques, de telle sorte que les sulfoconjuguées n'engendrent de laques que par leur groupe sulfo. Avec les nombreuses couleurs oxy-azoïques sulfoconjuguées il est facile de mettre ce fait en évidence: ces couleurs ne fournissent de laques utilisables qu'avec les sels de baryum. Il convient d'opérer avec le chlorure de baryum, en solution acide et chaude. On peut ajouter à la dissolution de la matière colorante une petite quantité d'un acide organique (acide acétique), ou, mieux, un sel à réaction fortement acide, mais sans acide libre, comme le sulfate ou le chlorure d'aluminium. En raison de l'acidité du bain, la matière colorante ou sa laque barytique ne précipite qu'incomplètement ; mais on achève de la séparer en neutralisant ensuite peu à peu avec une solution de sel de soude. Les laques ainsi obtenues qui contiennent, en raison de la présence du sulfate d'alumine pendant la précipitation et du traitement subséquent par la soude, toujours une petite quantité d'alumine, sont remarquables par leur beauté ; mais leur solidité laisse beaucoup à désirer. Les laques précipitées en bain neutre ou alcalin sont de nuances moins franches, ternes, sans être plus solides.

Aussi nombreuses sont les couleurs répondant à notre schéma (2).

$$N \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ SO^2.OH \end{array} \right.$$

Ce sont entre autres les amido-azoïques, ou les dérivés du triphénylemethane sulfoconjugués. Il est souvent fort difficile avec ces colorants d'obtenir de bonnes laques barytiques ; on constate d'une façon générale, que plus le caractère basique de la couleur sulfoconjuguée est marqué, et plus il est difficile de précipiter cette couleur par les sels de baryte, c'est-à-dire de réaliser la laque par le groupe sulfonique.

En effet, nous voyons les amidoazoïques sulfoconjugués, dont les bases ont un caractère alcalin si peu marqué qu'elles sont presque toutes incapables de former des laques tanniques, donner avec la plus grande facilité des laques barytiques ; au contraire, les amido triphényle: méthanes sulfoconjugués sont pour la plupart inaptes ou peu s'en faut à être précipités sous forme de laques de baryte. Il semble d'après cela probable que le pouvoir salifiant de l'amidogène est un facteur prépondérant dans la précipitation barytique de ces couleurs.

A cet égard, le thiocarmin de Cassella et C° nous fournit une preuve expérimentale des plus remarquables. Ce bleu s'obtient avec l'éthylebenzylaniline de la même manière que le bleu de méthylène avec la diméthylaniline. Sa constitution est donc, sans aucun doute, représentée par le schéma :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^6H^3-Az \left\langle \begin{array}{l} CH^2.C^6H^4.SO^3 \\ C^2H^5 \end{array} \right. \\ \quad > \\ C^6H^3-Az \left\langle \begin{array}{l} C^2H^5 \\ CH^2.C^6H^4.SO^3Na \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Basique par ses deux atomes d'azote tertiaire, cette matière colorante est acide par ses groupes sulfoniques. Or elle ne peut être insolubilisée, ou du moins elle ne l'est que partiellement, aussi bien par le tannin, précipitant des couleurs basiques, que par les sels de baryum, précipitant des couleurs sulfoniques. Une solution contenant molécules égales de chlorure de baryum et de tannin précipite quantitativement l'azocarmin, ce qu'aucun des réactifs pris isolément ne peut réaliser, même d'une manière approchée. Le bleu de méthylène ou plus exactement le bleu de benzyléthylène, base de l'azocarmin, n'a donc pas entièrement perdu par la sulfonjugaison son caractère basique, puisqu'il est encore capable, à l'instar d'un acide amidosulfonique faible, de former des sels, c'est-à-dire des laques avec le tannin. Cependant en teinture, il ne peut, comme toutes les couleurs sulfoconjuguées, se fixer sur la laine et la soie qu'en bains légèrement acides.

Il m'a paru intéressant de poursuivre les conséquences de cette observation pour la teinture sur coton. D'après l'expérience précédente, la propriété salifiante du groupe amidogène du thiocarmin a été déprimée, mais non complètement annihilée par l'entrée du groupe sulfo. C'est là un phénomène analogue à celui que l'on observe avec les acides amidés de la série grasse ou de la série aromatique dont la fonction acide domine toujours, mais n'éteint pas en entier la fonction basique. Nous pouvions dès lors nous attendre à ce que, pour une couleur constituée comme l'est le thiocarmin, la présence d'un réactif contrebalançant l'acidité permît à la fonction basique de se manifester avec ses propriétés caractéristiques et que la couleur se comportât comme la matière colorante non sulfoconjuguée. La possibilité d'une semblable fonction double pour les couleurs sulfoconjuguées n'a pas encore été signalée jusqu'ici; nous allons voir cependant quel intérêt elle peut offrir pour la théorie et la pratique tant dans la teinturerie que dans la fabrication des laques.

Un écheveau de coton mordancé au tannin, manœuvré dans un bain neutre ou légèrement acide de thiocarmin, se teint en un bleu très pâle. Le bain ne s'affaiblit pas en apparence et la fibre lavée ensuite à l'eau pure ou, mieux, à l'eau de savon légère, perd toute sa coloration. C'est là un fait auquel nous devions nous attendre, la fonction basique de la matière colorante étant, comme dans toutes les couleurs basiques sulfoconjuguées, masquée par l'acidité du groupe sulfo. Mais cette acidité peut être à peu près entièrement neutralisée par la transformation de la matière colorante en son sel barytique : les propriétés caractéristiques de la base réapparaissent alors dans leur entier. Ajoutons au bain de thiocarmin une quantité équivalente de chlorure de baryum. Le bain reste limpide, la laque barytique demeurant dissoute ; mais il teint alors le coton tanné comme une couleur basique, et s'épuise entièrement. L'écheveau prend une brillante nuance bleue, nourrie, que le bain de savon avive, mais n'affaiblit pas.

Cette confirmation expérimentale des vues théoriques que nous avons exposées rendait vraisemblable l'idée que toutes les bases colorantes sulfoconjuguées se comporteraient d'une manière analogue Il faut observer, en ce qui concerne les couleurs basiques du triphénylеméthane, que l'atome de carbone tertiaire, ou mieux le groupe HO = C, prend une part prépondérante dans la formation des sels, alors que dans les couleurs thiaziniques (groupe du bleu de méthylène) la salification se produit aux dépens des azotes basiques. Rien de surprenant donc à ce que la méthode qui nous a donné des résultats si décisifs pour la fixation du thiocarmin sur coton se montre moins efficace lorsqu'il s'agit de couleurs basiques sulfoconjuguées. La fuchsine acide, le violet et le vert acides surtout montent assez bien, quoique moins complètement que l'azocarmin, sur le coton mordancé au tannin, en présence de chlorure de baryum (1).

Des solutions moyennement concentrées de violet ou de vert acide sont à peu près précipitées en entier par le chlorure de baryum, sous forme de laques. Si l'on compare la nuance de ces laques avec celle des teintures sur coton obtenues suivant le procédé sus-indiqué ou avec les teintures sur laine en bains acides, on observe des différences de coloration très marquées ; la laque du violet acide est beaucoup plus rougeâtre, celle du vert beaucoup plus bleutée que la laine ou le coton teints avec ces matières. Ces différences sont de l'ordre de celles que nous avons relevées dans la première partie de ce travail entre les nuances des laques « de dissociation » et les laques tanniques normales correspondantes. Traitons nos laques barytiques par une solution de tannin, et la couleur violet-rougeâtre terne se métamorphose aussitôt en un bleu-violet très vif ; de même la laque bleue-verte sans éclat vire au vert pur, éclatant et bien nourri. La laque barytique d'une base colorante sulfoconjuguée se comporte d'après cela comme une couleur basique mécaniquement fixée seulement et non combinée sous forme de laque véritable ; elle ne passe à ce dernier état qu'au contact du tannin avec lequel elle s'unit.

Je pense avoir, dans ce qui précède, donné une interprétation du mécanisme de formation des laques des couleurs basiques sulfoconjuguées qui pourra donner lieu à d'utiles applications dans la fabrication des laques colorées et dans la teinture du coton. On observera que les seules couleurs sulfoconjuguées dont nous avons traité jusqu'ici sont dérivées de bases bien caractérisées donnant avec l'acide chlorhydrique notamment des sels bien solubles dans l'eau. Parmi les couleurs azoïques il en est un grand nombre qui sont des acides sulfoniques dérivés de composés amido-azoïques également basiques ; mais ces acides sont si faibles que leurs chlorhydrates, le plus souvent insolubles, se dissocient en partie par l'eau. Seuls le brun Bismarck, la chrysoïdine et quelques autres peuvent être employés en teinture à l'état de sels; les autres ne deviennent utilisables qu'après avoir été solubilisés par l'introduction d'un ou de plusieurs groupes SO^3H. Le faible caractère basique de la base amido-azoïque est alors masqué par l'acidité des groupes sulfoniques. On réussit cependant, en salifiant les groupes sulfo par formation de laques barytiques, à faire réapparaître les caractères basiques de la matière colorante, notamment la tendance à former des laques avec le tannin ; mais, comme on devait s'y attendre, le phénomène est moins marqué de beaucoup avec ces colorants qu'avec les dérivés sulfoniques du triphénylеméthane ou des thiazines.

De tout ce que nous venons de dire, nous pouvons conclure que pour obtenir avec les couleurs amidosulfoniques les meilleures laques possibles, c'est-à-dire les laques possédant le maximum de pouvoir colorant et de solidité à la lumière, il convient de satisfaire à la tendance aux laques aussi bien des groupes amidogènes basiques que du groupe sulfonique. A cette seconde condition on satisfait le mieux au moyen des sels de baryum ; mais on sait, et

(1) La teinture réussit le mieux en opérant comme suit : entrer la partie dans le bain à peine tiède dont on monte peu à peu la température à 80° C. On ajoute peu à peu, par petites portions, la quantité voulue de chlorure de baryum. On réussit ainsi à maintenir le bain limpide durant toute l'opération et à l'épuiser à fond.

nous l'avons rappelé par un exemple caractéristique, que beaucoup de couleurs amidosulfoniques précipitent très incomplètement par les sels de baryte ; la précipitation est d'autant moins avancée que la base colorante est plus énergique. Si, après addition du sel barytique, on provoque la formation de laque par l'amidogène au moyen de tannin, on constate aussitôt que : 1° la précipitation est totale ; 2° la couleur de la laque est devenue plus belle et plus intense.

J'ai montré que ces propriétés des laques mixtes pouvaient être mises à profit pour la teinture du coton.

Voyons ce que devient cette règle avec des colorants contenant, à côté de l'amidogène et du groupe sulfo, le groupe hydroxyle. C'est le cas du *bleu patenté* B. N. de Meister Lucius et Bruning :

$$(OH)C\left\{\begin{array}{l} C^6H^2\left\{\begin{array}{l} OH \\ SO^3 \\ .SO^3 \end{array}\right. \!\!> Ca \\ C^6H^4.Az\,(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az\,(CH^3)^2 \end{array}\right.$$

Ce colorant diffère du vert Helvétia :

$$(OH)C\left\{\begin{array}{l} C^6H^3\left\{\begin{array}{l} SO^3Na \\ SO^3Na \end{array}\right. \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array}\right.$$

essentiellement par la présence du groupe OH dans un de ses noyaux benzéniques.

Si l'on ajoute à la dissolution de 1 molécule de la seconde matière colorante, une quantité de chlorure de baryum équivalente (1 $BaCl^2$) on observe, à froid, une précipitation partielle qui disparaît lorsque l'on chauffe ; en versant dans la liqueur claire 1 molécule de tannin, on précipite aussitôt la totalité de la matière colorante.

Opérons de même avec le bleu patenté. Nous n'observerons à froid aucune précipitation de laque barytique par le chlorure de baryum seul ; l'addition subséquente de tannin provoque un précipité peu abondant, représentant à peine le 1/20^e de la matière colorante totale. Que si, maintenant, nous salifions aussi le 3^e groupe capable de laque, savoir l'hydroxyle phénolique existant dans cette molécule, au moyen de baryte, par exemple, nous obtenons alors la précipitation complète. Il convient donc, pour former la laque du bleu patenté, d'ajouter à la solution de 1 molécule de matière colorante, 1 molécule de chlorure de baryum, 1 molécule de tannin et 1/2 molécule d'hydrate de baryte.

Les essais de teinture sur coton de ces deux couleurs ont donné les résultats auxquels on devait s'attendre d'après l'expérience qui précède. Le vert Helvétia teint le coton tanné, en présence de chlorure de baryum, en un vert très brillant ; le bain s'épuise à fond. Dans les mêmes conditions le bleu patenté ne donne qu'un bleu mat, peu intense, qui pâlit encore lorsqu'on sèche l'écheveau ; mais si, à côté de $BaCl^2$ on ajoute la quantité nécessaire d'hydrate de baryte, le coton se teint en bleu foncé, moyennement solide, et le bain s'épuise assez bien.

Quelque intérêt que paraisse offrir une semblable laque triple, au point de vue théorique, il est à peine besoin de dire que sa fabrication en grand est difficilement réalisable. D'une façon générale nous pouvons conclure de l'ensemble de nos recherches sur les couleurs amidosulfoniques qu'un petit nombre seulement d'entre elles se prête avantageusement à la fabrication de laques. Cependant celles-ci ont quelques propriétés précieuses : elles sont presque toutes insolubles dans l'alcool qu'elles ne colorent pas et leur emploi dans l'impression lithographique en couleurs fines est d'autant plus indiqué qu'en général elles sont remarquables par la beauté et la vivacité de leur nuance.

La règle que nous avons mise en évidence pour les couleurs sulfoniques, contenant outre le groupe SO^3H, un autre groupe salitiable ou capable de laques, savoir : qu'il convient de tenir compte des tendances spécifiques des deux groupes, se retrouve dans les couleurs de la classe des acides orthodihydroxylés-sulfoniques, se rattachant au schéma :

$$N\left\langle\begin{array}{l} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ SO^2.OH \end{array}\right.$$

L'alizarine S (alizarine sulfoconjuguée) est le type d'une couleur ainsi constituée. Comme le montre sa formule :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CO \\ \\ CO \end{array}\right\}C^6H\left\{\begin{array}{l} OH\ (5) \\ OH\ (6) \\ SO^3Na \end{array}\right.$$

elle contient à la fois le groupe sulfo et l'ortho-dihydroxyle.

Ajoutons du chlorure de baryum à une solution de moyenne concentration d'alizarine S, nous voyons se former un beau précipité brun-orangé de laque barytique. En chauffant, celle-ci se redissout en totalité.

Ajoutons de même à une solution d'alizarine S un sel d'alumine, nous provoquons le dépôt d'une laque aluminique d'un beau rouge cramoisi : ici la laque est formée par les hydroxyles et le groupe SO^3H n'y prend aucune part.

Mélangeons maintenant les quantités nécessaires de chlorure de baryum et d'acétate d'alumine et traitons l'alizarine S par ce précipitant mixte : nous obtenons aussitôt un précipité d'un vif écarlate, insoluble dans l'eau, les acides organiques étendus, les alcalis dilués. Nul doute que ce résultat soit dû à la participation des deux fonctions capables de laques de l'alizarine S.

Les quinoxímes sulfoconjuguées, du type :

$$N \begin{cases} = O\ (1) \\ = Az.OH\ (2) \\ - SO.^3H \end{cases}$$

dont le seul représentant commercial est le vert de naphtol :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3Na \\ = O\ (1) \\ = Az.OH\ (2) \end{cases}$$

ou

[Formule développée : noyau naphtalénique portant O (=O), =Az.OH, NaO.SO², et H]

contiennent deux groupes à tendance aux laques très marquée : le groupe sulfo et le groupe quinoxime. Les laques qui n'intéressent que le groupe sulfo sont brunes et n'offrent aucun intérêt pratique. On n'obtient de laque verte que par combinaison de l'oxyde ferreux dans le groupe quinoxime.

Cette laque qui se produit lorsqu'on ajoute un sel de fer au minimum à une solution de vert de naphtol possède sans doute la constitution :

$$C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3Na \quad NaSO^3 \\ O \qquad\qquad O \\ AzO-Fe-OAz \end{cases} C^{10}H^5$$

Elle est assez soluble dans l'eau, et c'est sous la forme d'une pâte qu'on la vend dans le commerce. A cet état, elle est assez instable et peu à peu elle se dissocie en matière colorante et oxyde ferrique. Sans doute l'oxygène de l'air joue un rôle dans cette décomposition, mais cette circonstance n'enlève aucune force à la démonstration confirmée par cet exemple de l'instabilité des laques incomplètes disparaissant lorsque toutes les tendances aux laques de la molécule se trouvent satisfaites. Complétons la laque du vert de naphtol, soit en appliquant la demi-laque par voie de teinture sur la laine (laque de fer et d'acide lanugique) soit en la précipitant par un sel basique de plomb ; nous obtenons alors une précipitation totale sous forme de laque double absolument insoluble et dont la solidité à l'air et à la lumière n'est surpassée que par un petit nombre de couleurs d'alizarine.

Nous croyons inutile d'étendre ces considérations aux cas compliqués où un plus grand nombre de groupes salifiables divers se trouveraient réunis dans une même molécule. Les règles générales que nous avons exposées au cours de notre étude s'appliqueront ici ; il conviendra, pour la meilleure utilisation de ces matières colorantes au point de vue *laques*, de vérifier par quelques expériences simples les inductions fournies par ces règles sur l'activité spécifique des divers groupes fonctionnels et d'y satisfaire par une combinaison raisonnable d'agents de précipitation appropriés.

Je pense que quelques-unes des vues nouvelles émises dans ce travail permettront d'entreprendre la fabrication des laques sur des bases raisonnées. Peut-être trouveront-elles aussi quelques applications utiles dans la teinture des fibres ; nous avons négligé de les signaler au passage, d'abord pour ne pas allonger outre mesure cette notice, ensuite parce que nous considérons la teinture comme un cas particulier de la formation des laques, et qu'ainsi les résultats auxquels nous sommes arrivés doivent trouver leurs applications directes à la fixation des matières colorantes sur fibres.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Réactions de Schürmann

Par **M. Watson Smith.**

(*Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, Novembre 1892.)

Le mémoire suivant, présenté par M. Watson Smith à la *Society of Chemical Industry* (section de Londres), contient l'étude des réactions que M. Ernst Schürmann a fait connaître dans une conférence tenue au laboratoire du professeur Lothar Meyer, de Tubingen.

C'est Anthon qui semble avoir étudié le premier, en 1837, l'action des solutions de certains sels métalliques sur les sulfures insolubles d'argent, de cuivre, et d'autres métaux appartenant au groupe du fer. Les résultats de ses expériences ont paru dans le *Journal für praktische Chemie*, X, 353. Dans cet ordre d'idées, Anthon a étudié successivement : le plomb, le cadmium, le cuivre, l'argent, le cobalt, le nickel, le manganèse et le fer. En soumettant, par exemple, du sulfure de cuivre à l'action d'une solution de nitrate d'argent, il réalise l'équation suivante :

$$CuS + 2AgAzO^3 = Cu(AzO^3)^2 + Ag^2S.$$

Il rangea alors les métaux lourds en une série telle que la solution saline d'un métal quelconque de cette série est capable de décomposer le sulfure du métal qui le suit immédiatement, le sulfure de ce même métal pouvant lui-même décomposer le sel du métal qui le précède dans la série. La liste dressée par Anthon comprenait les métaux suivants :

Ag, Cu, Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Mn.

Schürmann étendit la série aux métaux suivants :

Sb, As, Pb, Cd, Fe, Co, Cu, Mn.
Ni, Pd, Hg, Ag, Tl, Bi, Zn, Sn.

Les sels employés étaient : les sulfates de cuivre, cadmium, zinc, fer et manganèse ; les nitrates de plomb, cobalt, bismuth, argent et thallium ; les chlorures d'étain, de palladium et de mercure ; enfin l'émétique et l'acide arsénieux.

Parmi ces réactions, il en est deux qui sont tout à fait caractéristiques :

1° Réaction du nitrate de plomb sur deux équivalents de sulfure de zinc. Dans ce cas, il se forme rapidement du sulfure de plomb et du nitrate de zinc ; en moins d'une heure, la totalité du plomb se trouve dans le précipité, tandis que la solution contient un équivalent de zinc ;

2° Réaction du trisulfure d'arsenic sur l'émétique, le chlorure stanneux et le sulfate de zinc. Ces trois sels décomposent totalement le sulfure d'arsenic.

Il est bon de remarquer que, dans toutes ces expériences, les sulfures employés n'étaient pas des sulfures naturels, mais des sulfures obtenus par précipitation.

Tous les résultats obtenus par Schürmann sont contenus dans le tableau de la page 194. Les sels marqués d'un *astérisque* ne réagissent qu'en tube scellé sur les sulfures mentionnés dans la colonne de gauche.

La conclusion que l'on peut tirer de ces expériences, au point de vue de l'affinité des différents métaux pour le soufre, est que cette affinité va en décroissant depuis le palladium jusqu'au manganèse, en passant par la série des termes suivants :

Pd,	Hg,	Ag,	Cu,	Bi,	Cd,	Sb,	Sn,	Pb.
106	200	108	63	208	112	122	118	207
	Zn,	Ni,	Co,	Fe,	As,	Tl,	Mn	
	65	59	59	56	75	204	55	

L'auteur s'attache à montrer tout le parti que l'on peut tirer de ces affinités diverses, et les résultats pratiques qui en sont la conséquence. De semblables réactions peuvent, en effet, trouver leur application, s'il s'agit, par exemple, de séparer un métal quelconque d'avec un autre, lorsque ce dernier se trouve en grand excès ; on peut même aller plus loin dans cette voie, et réaliser une véritable précipitation fractionnée au moyen de l'acide sulfhydrique.

L'exemple suivant peut être pris comme type : Schürmann employait une solution de bichlorure de mercure et une solution de sulfate de cuivre ; 6,3 cc. de chaque solution furent mélangés, et le volume total amené à 50 cc. La solution étant portée à l'ébullition, Schürmann ajoutait 20 cc. d'une solution d'hydrogène sulfuré. Après une ébullition d'un quan

SULFURES	SELS COMPLÈTEMENT DÉCOMPOSÉS	SELS PARTIELLEMENT DÉCOMPOSÉS	SELS NON DÉCOMPOSÉS
Ag^2S	$Hg(Azo^3)^2$	»	$CuSO^4$
		»	»
As^2S^3	$HgCl^2$	$FeSO^4$	»
»	$CuSo^4$	»	»
»	$C^4H^4O^7SbK$*	»	»
»	$Pb(AzO^3)^2$*	»	»
»	$ZnSO^4$*	»	»
»	$NiSO^4$*	»	»
Bi^2S^3	$CuSO^4$	»	$CdSO^4$
»	»	»	$Pb(AzO^3)^2$
»	»	»	$C^4H^4O^7SbK$
CdS	$CuSO^4$	$SnCl^2$	$Pb(CH^3CO^2)^2$
»	»	»	$ZnSO^4$
»	»	»	$NiSO^4$
»	»	»	$C^4H^4O^7SbK$
CoS	$CuSO^4$	$ZnSO^4$	$MnSO^4$
»	$Pb(AzO^3)^2$	$NiSO^4$	»
»	»	$FeSO^4$	»
CuS	$HgCl^2$	»	»
»	$AgAzO^3$	»	»
»	$PdCl^2$	»	»
FeS	$ZnSO^4$	$TlAzO^3$	$MnSO^4$
»	$NiSO^4$	»	»
»	$Co(AzO^3)^2$	»	»
HgS	$PdCl^2$	»	$CuSO^4$
»	»	»	$AgAzO^3$
MnS	$NiSO^4$	»	»
»	$Co(AzO^3)^2$	»	»
»	$FeSO^4$	»	»
»	$Tl(AzO^3)$	»	»
NiS	$CdSO^4$	$ZnSO^4$	$TlAzO^3$
»	$Pb(AzO^3)^2$	$Co(AzO^3)^2$	As^2O^3
»	»	$FeSO^4$	»
PbS	$Cu(AzO^3)^2$	»	$Co(AzO^3)^2$
»	$Cd(CH^3CO^2)^2$*	»	$FeCl^2$
»	$SnCl^2$	»	$TlAzO^3$
PdS	»	»	$HgCl^2$
»	»	»	$AgAzO^3$
Sb^2S^3	$CuSO^4$	»	$CdSO^4$
»	$HgCl^2$	»	$SnCl^2$
»	»	»	$ZnSO^4$
SnS	$CuSO^4$	»	$C^4H^4O^7SbK$
»	$CdSO^4$	»	$Pb(AzO^3)^2$
»	»	»	$ZnSO^4$
Tl^2S	$Pb(AzO^3)^2$	$FeSO^4$	»
»	$ZnSO^4$	»	»
»	$NiSO^4$	»	»
ZnS	$CuSO^4$	»	»
»	$Pb(AzO^3)^2$	$NiSO^4$	$FeSO^4$
»	$CdSO^4$	$Co(AzO^3)^2$	$TlAzO^3$
»	$SnCl^2$	»	»

d'heure, la solution fut filtrée. Tout le mercure se trouvait dans le précipité, tandis que la totalité du cuivre était passée dans la liqueur de filtration.

C'est en opérant d'une façon analogue que Schürmann est parvenu à séparer complètement les uns des autres les métaux suivants :

Hg d'avec Cd, Pb, Sb et Ag
Pd — Hg et Ag.
Cu — Sn et Cd.
Ag — Cu.

Il montra également qu'en solution neutre, le nickel est précipité avant le cobalt.

En dernier lieu, Schürmann a rangé, en une *série périodique*, les métaux d'après leur affinité plus ou moins grande pour le soufre. Il marque du signe > celui de deux éléments voisins qui a le plus de tendance à former un sulfure.

VII				VIII				I		II		III		IV		V
Mn	<	Fe	<	Co	<	Ni	<	Cu	>	Zn	>	»		»		As
55		56		59		59		63		65						75
						∧		∧		∧						∧
						Pd		Ag		Cd		»		Sn	<	Sb
						106		108		112				118		122
										∧				∨		∧
										Hg	>	Tl	<	Pb	<	Bi
										200		204		207		208

En examinant chacune de ces classes de métaux, et en admettant que la classification de Schürmann soit exacte, nous voyons que, dans chaque famille, le métal qui présente le plus d'affinité pour le soufre est aussi celui qui possède le poids atomique le plus élevé. Il y a cependant exception pour le groupe IV, car l'étain est toujours précipité avant le plomb.

L'examen du tableau précédent pourrait également conduire à formuler des relations intéressantes entre les divers éléments qui le composent ; mais ces relations n'ont en réalité rien d'absolu, et les exceptions qu'elles présentent sont nombreuses.

J'arrive maintenant à l'exposé de mes propres expériences ; je les ai conduites en vue de déterminer si quelques-unes des réactions de Schürmann étaient susceptibles de quelque application industrielle, et je dois ajouter tout de suite que plusieurs d'entre elles ne m'ont donné que des résultats négatifs.

Tout d'abord, et pour me placer dans les conditions imposées par la pratique, j'ai substitué aux sulfures précipités, dont Schürmann faisait usage, un certain nombre de sulfures minéraux naturels.

Le premier que j'ai expérimenté est la galène. Si nous nous reportons à la table de Schürmann, nous voyons que la solution de nitrate de cuivre décompose totalement le sulfure de plomb. J'ai placé dans un tube scellé un échantillon de galène pure mélangé avec un peu moins de son équivalent d'acétate de cuivre, et le tube fut chauffé à 130° pendant quarante-huit heures environ ; au bout de ce temps, la couleur bleue avait complètement disparu. Le précipité noir qui restait n'était plus du sulfure de plomb, mais bien du sulfure de cuivre ; quant à la solution, elle était parfaitement incolore et abandonnait, par évaporation, de beaux cristaux d'acétate de plomb. Le précipité, abandonné quelque temps, sur le filtre, à l'air humide, puis lavé finalement à l'eau chaude, donnait une liqueur filtrée verte qui ne contenait que du sulfate de cuivre.

Nous voyons immédiatement quel avantage on peut tirer de cette réaction au point de vue industriel. Supposons, en effet, que la galène traitée contienne de l'argent, et voyons ce qui va se passer : en nous reportant à la table de Schürmann, nous voyons que l'argent semble avoir pour le soufre une plus grande affinité que le cuivre lui-même ; cet argent restera donc à coup sûr dans le précipité de sulfure de cuivre. Si maintenant, par une action oxydante, on détermine la dissolution du sulfure de cuivre à l'état de sulfate, le sulfure d'argent restera seul dans le résidu.

Voici encore un certain nombre de doubles décompositions que j'ai effectuées par des procédés analogues :

SOLUTIONS AQUEUSES	RÉSULTATS
Sulfate de cuivre avec léger excès de sulfure de cobalt, chauffé à 120° pendant 20 heures.	Décomposition complète
Sulfate de cuivre avec léger excès de sulfure de nickel, chauffé à 130° pendant 4 jours.	»
Sulfate de cuivre avec léger excès de sulfure de manganèse, chauffé à 130° pendant 6 jours.	»
Chlorure de cuivre avec léger excès de sulfure d'arsenic, chauffé à 120° pendant 20 heures.	»
Chlorure de plomb avec léger excès de sulfure d'arsenic, chauffé à 150° pendant 60 heures.	Décomposition partielle
Chlorure de cuivre avec léger excès de sulfure d'antimoine, chauffé à 130° pendant 4 jours.	»
Chlorure de zinc en excès, avec As^2S^3 chauffé à 115° et 165° pendant 25 heures.	Très-légère décomposition
Trichlorure d'antimoine en excès avec As^2S^3 sec, fondus ensemble à 170° pendant 3-4 jours.	Légère décomposition.

Les tables de Schürmann nous montrent que le cuivre, à l'état de nitrate, de chlorure ou d'acétate, constitue, au point de vue métallurgique, un réactif d'une grande puissance et en même temps d'un prix relativement modéré ; elles montrent également tout le parti qu'un chimiste peut tirer de ces doubles décompositions, tant au point de vue purement analytique, qu'au point de vue industriel.

Je dois cependant terminer par quelques remarques critiques sur la façon dont Schürmann envisage l'affinité du soufre des sulfures pour les métaux dissous à l'état de sels.

Dans la liste de Schürmann, les sels de plomb, cuivre, zinc et antimoine se trouvent assez éloignés des métaux dont ils décomposent les sulfures; je crois cependant avoir montré que cette décomposition a lieu, au moins partiellement. Pour Schürmann, ces différences d'action tiennent à des différences d'affinité du soufre pour tel ou tel métal. Je ne voudrais pas prendre cette assertion comme point de départ d'une critique générale du mémoire de Schürmann; je me bornerai seulement à l'examen des faits qui touchent au côté industriel de la question, c'est-à-dire au traitement des minerais sulfurés.

Le Dr Wright a montré l'erreur véritable qui infirme toute la classification de Schürmann. Il est certain que cette classification, présentée comme un simple guide, et destinée à résumer d'une façon concise les réactions spéciales qui ont été déterminées par l'expérience, ne pourrait être critiquée en aucune façon. Mais, dès qu'il s'agit d'une généralisation complète, portant sur l'ensemble de tous les éléments métalliques, je suis d'accord avec le Dr Wright pour lui appliquer les restrictions suivantes :

Les cas intéressants de double décomposition entre sulfures insolubles et sels solubles que Schürmann a signalés dans son mémoire sont le fait de deux causes d'égale importance :

1° Différence d'affinité des deux métaux présents pour le *radical acide du sel soluble ;*

2° Différence d'affinité des deux métaux présents pour le *soufre.*

Les expériences précédentes justifient donc bien mal une classification basée sur l'affinité relative des différents métaux pour le soufre.

Si l'on fait réagir, par exemple, une solution de nitrate de cuivre sur du sulfure de plomb, il se forme du sulfure de cuivre et du nitrate de plomb, d'après l'équation :

$$PbS + Cu(AzO^3)^2 = Pb(AzO^3)^2 + CuS$$

Devons-nous en conclure que le cuivre possède pour le soufre une plus grande affinité que le plomb ? En fait, le contraire est l'exacte vérité, car, si nous nous reportons aux données thermochimiques de Julius Thomsen, nous voyons que la chaleur de formation du sulfure de cuivre est moins grande que celle du sulfure de plomb. En employant la notation de Thomsen, nous avons en effet :

	Calories
PbS.	20,430
CuS.	9,760
Différence.	10,670

Par conséquent, si le plomb métallique pouvait réagir, à la température ordinaire, sur le sulfure de cuivre, il se combinerait au soufre pour mettre le cuivre en liberté ; dans tous les cas, cette réaction se passera toujours de préférence à la réaction inverse, puisque la première est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable (10.670 calories), tandis que la seconde exigerait, pour se produire, l'absorption de cette même quantité de chaleur.

La chaleur de formation du nitrate de plomb à l'état dissous (en partant du plomb, de l'oxygène et de l'acide nitrique dilué) est beaucoup plus considérable que la chaleur de formation du nitrate de cuivre dans les mêmes conditions ; on peut même former un élément de pile, en plongeant, d'une part, une lame de plomb dans une solution de nitrate de plomb, et, d'autre part, une lame de cuivre dans une solution de nitrate de cuivre. L'énergie mise en jeu par la fermeture du circuit est due au déplacement du cuivre par le plomb dans la solution de nitrate, absolument comme dans l'élément Daniell, l'énergie est fournie par le déplacement du cuivre par le zinc dans la solution de sulfate.

Les chiffres donnés par Thomsen sont les suivants :

	Calories
$Pb, O, 2AzO^3H, Aq$	68,070
$Cu. O, 2AzO^3H, Ag$	52,410
	15,660

Par conséquent, lorsqu'on fait réagir du sulfure de plomb sur du nitrate de cuivre, de façon à obtenir du sulfure de cuivre et du nitrate de plomb, l'action totale est accompagnée d'un dégagement de chaleur, et cette quantité de chaleur est précisément égale à :

$$15{,}660 - 10{.}670 = 4{.}990 \text{ calories.}$$

La réaction a donc lieu, bien que l'affinité du cuivre pour le soufre soit moins grande que celle du plomb pour le même élément.

Les quantités de chaleur dégagées par la dissolution des oxydes métalliques dans les acides dilués (nitrique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc.) varient suivant les cas, mais toujours de quantités assez faibles ; il s'ensuit donc que la différence entre les chaleurs de formation de deux sels donnés, contenant deux métaux distincts, mais contenant le même radical acide, est pratiquement égale à la différence entre les chaleurs de formation des oxydes des deux métaux. Par conséquent, pour déterminer si le sulfure d'un métal A décomposera ou ne décomposera pas le sel d'un autre métal B, il suffira de savoir si la somme des chaleurs de formation de l'oxyde de A et du sulfure de B est plus grande ou plus petite que la somme des chaleurs de formation de l'oxyde de B et du sulfure de A.

Marc MERLE.

Sur la détermination de l'arsenic et du phosphore dans les minerais de fer

Par **MM. J.** et **H. Pattinson**

(*Journal of the Soc. of the Chem. Industry*, Année 1893, p. 119.)

Certains minerais de fer contiennent des quantités très notables d'arsenic, et en y déterminant le phosphore, soit par le procédé au molybdate, soit par le phosphate ammoniaco-magnésien, il faut au préalable séparer l'arsenic, autrement une partie de ce métalloïde est précipitée en même temps que le phosphore, et on obtient alors un chiffre trop élevé.

Le procédé usuel pour déterminer le phosphore dans les minerais de fer et autres substances contenant de l'arsenic, consiste à dissoudre le minerai dans l'acide chlorhydrique, à évaporer à sec pour rendre la silice insoluble, à reprendre ensuite avec la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, puis à filtrer la silice. La solution ferrique est ensuite réduite au minimum, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle soit saturée de ce gaz, et que l'arsenic soit totalement précipité. On laisse alors reposer pendant une douzaine d'heures, puis on filtre le sulfure d'arsenic. Le phosphore est ensuite déterminé dans le liquide filtré, exempt d'arsenic. On peut employer pour cela plusieurs procédés ; mais celui qui est le plus ordinairement suivi consiste à oxyder une petite partie de la solution ferreuse, ou à y ajouter quelques gouttes de chlorure ferrique, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré en excès par l'ébullition. On neutralise l'excès d'acide présent par l'ammoniaque, et le phosphore se sépare alors à l'état de phosphate ferrique, après addition d'acétate d'ammoniaque.

Le précipité contient tout le phosphore ; on le dose ensuite, soit par le nitro-molybdate d'ammoniaque, ou par la liqueur magnésienne et l'acide citrique.

Ce procédé est ennuyeux et demande beaucoup de temps. Les auteurs out cherché à le rendre plus court, en le modifiant sur trois points :

1. Réduction de la solution ferrique par l'hyposulfite de soude.
2. Précipitation de l'arsenic par le sulfure de zinc.
3. Précipitation du phosphore à l'état de phosphate ferrique par le carbonate de chaux.

Voici la marche à suivre : on dissout 3 grammes de minerai dans l'acide chlorhydrique, on évapore à sec pour insolubiliser la silice, et on reprend à l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'en ajouter le moins possible. On dissout alors dans l'eau chaude, de manière à ce que le volume de la liqueur soit au plus de 30-50^{cc}, et quand elle est froide, on y ajoute lentement une solution d'hyposulfite de soude à 50 0/0. En commençant, on peut verser l'hyposulfite assez rapidement ; mais, vers la fin, on doit procéder goutte à goutte jusqu'à ce que la dernière ne produise plus au sein du liquide la coloration violette caractéristique de l'hyposulfite ferrique. Quand on verse l'hyposulfite de soude trop rapidement au commencement, le liquide garde une couleur brunâtre, même quand tout le fer est passé au minimum. Ceci n'a aucune importance cependant ; la coloration brunâtre finit par disparaître, si on laisse la solution reposer pendant quelques minutes. Si, au contraire, on a procédé à la réduction graduellement, le liquide reste incolore, ou ne garde que la couleur verte des sels ferreux.

Quand la réduction est complète, on étend s'il est nécessaire à 50 ou 60^{cc}, et on fait bouillir pour chasser tout ou le plus possible de l'acide sulfureux dissous dans le liquide, ce qui ne demande que quelques minutes, si on a eu soin de ne pas mettre trop d'acide chlorhydrique au commencement, ni trop d'hyposulfite de soude. Quand la solution se concentre trop, il se sépare souvent du soufre : le procédé n'est pas entaché d'erreur à cause de cela, mais cette précipitation du soufre rend la filtration subséquente du liquide plus lente. On laisse refroidir, et on ajoute 5^{cc} d'acide chlorhydrique concentré. Le volume de la solution doit alors être de 60-80^{cc}, mais ne pas dépasser 100^{cc} au plus. Sur l'extrémité d'une spatule on prend alors un peu de sulfure de zinc en poudre (environ 0,1 gr.) et on la projette dans le liquide froid et acidifié S'il y a de l'arsenic présent, il se forme immédiatement du sulfure d'arsenic qui se rassemble rapidement au fond du verre, en agitant doucement le liquide. On souffle fortement sur le verre pour renouveler l'atmosphère dans l'intérieur, et si, après cela, on ne sent pas distinctement l'odeur de l'hydrogène sulfuré, on rajoute un peu de sulfure de zinc. Quand tout l'acide sulfureux a été chassé par l'ébullition, il ne se sépare pas de soufre, et on peut alors reconnaître les traces les plus faibles d'arsenic (même 0,001 gr) au précipité jaune qui se forme. Au contraire, quand l'acide sulfureux n'a pas été complètement chassé, le soufre qui se produit vient masquer la précipitation de l'arsenic. Cette expulsion de SO^2 n'est pas essentielle au procédé ; cependant, il est préférable de la faire, surtout quand il y en a beaucoup ; le temps que l'on passe à l'effectuer est amplement retrouvé lors de la filtration, qui est alors beaucoup plus facile. Cependant, si on a à déterminer l'arsenic, il est bon de ne pas prolonger l'ébullition au delà de 3 à 4 minutes, sans cela on aurait à craindre des pertes dues à la volatilisation du chlorure d'arsenic Az^2Cl^6. Avec un peu d'habitude, on arrive à ajouter exactement la quantité d'hyposulfite qui est nécessaire pour la réduction, et l'expulsion de l'acide sulfureux se fait alors très complètement, en deux minutes au maximum.

Il faut noter aussi que quand l'arsenic doit être dosé dans des minerais contenant de l'oxyde ferreux, il faut oxyder la solution avant de l'évaporer à sec, sans cela, on perdrait de l'arsenic par volatilisation. Si du cuivre se trouve présent, le précipité de sulfure d'arsenic paraît brun, le sulfure de cuivre se précipitant en même temps. Quant au plomb, il ne se précipite pas, la solution étant trop acide.

Puller (*Zeitschrift für Anal. Chemie*, 1871, p. 41) a montré que le sulfure d'arsenic n'était précipité rapidement et complètement d'une solution d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré, que quand cette solution était fortement acide. Cependant, les auteurs ont vu quelquefois le sulfure d'arsenic se séparer complètement par le sulfure de zinc, en n'employant que 1 c. c. d'acide chlorhydrique dans 70 c. c. de liquide ; dans d'autres cas, il est vrai, la séparation n'était pas complète : il vaut donc mieux avoir un excès d'acide chlorhydrique. La quantité d'arsenic contenue dans les minerais de fer ordinaires se sépare bien avec 5 c. c. d'acide, comme on l'a indiqué plus haut. Si la quantité d'arsenic est très forte, et qu'il faille, par conséquent, plus de sulfure de zinc pour en effectuer la précipitation, il vaut même mieux prendre 10 c. c. d'acide au lieu de 5 c c., en se souvenant que le sulfure de zinc neutralise graduellement l'acidité de la liqueur Si le volume de la solution dépasse aussi 100 c. c. les auteurs trouvent que la séparation demande plusieurs heures pour être complète.

Le sulfure d'arsenic et la silice de l'échantillon sont alors filtrés, en se servant d'un papier à filtrer à texture lâche. On lave le précipité sur le filtre, deux ou trois fois, avec de l'eau chaude acidulée de 5 0/0 d'acide chlorhydrique, ceci de façon à tenir le sulfure de plomb en solution ; puis finalement, on lave trois fois avec de l'eau chaude. La liqueur filtrée est alors portée à l'ébullition pour chasser tout l'hydrogene sulfuré, étendue à 200-250 c c. avec de l'eau froide et additionnée de chlorure ferrique en quantité suffisante, non seulement pour que l'acide phosphorique trouve assez de fer pour former son sel, mais encore pour qu il y ait plus tard un léger excès d'hydrate ferrique.

Si on emploie alors le procédé usuel, qui consiste à précipiter le phosphate ferrique en neu-

tralisant par l'ammoniaque, ajoutant de l'acétate d'ammoniaque et faisant bouillir, on verra que l'ammoniaque occasionne un abondant dépôt de soufre, ce qui prouverait qu'il s'est formé de l'acide pentathionique dans l'analyse. Pour éviter ceci, les auteurs recommandent l'emploi du carbonate de calcium, pour précipiter le phosphate ferrique. On évite ainsi le dépôt de soufre, et on obtient de plus le phosphate sous la forme d'un précipité floconneux qui filtre beaucoup mieux que celui qu'on obtient avec l'acétate.

Avec le carbonate de calcium, il faut opérer la précipitation à 65-70°C ; on ajoute celui-ci avec précaution, pour éviter les pertes. Si on a employé un excès de 5 c. c. d'acide chlorhydrique, il faut environ 3 grammes de carbonate de calcium pour saturer l'acide et précipiter le phosphate ferrique, et il faut avoir soin de ne pas ajouter plus de carbonate qu'il ne faut ; un excès est nuisible. Il faut aussi s'assurer que le réactif ne contient pas de phosphates.

Le précipité, après avoir été lavé avec de l'eau tiède, est ensuite dissous sur l'entonnoir dans l'acide nitrique dilué, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir avec un verre de montre, la dissolution du petit excès de carbonate de chaux qui reste dans le précipité pouvant occasionner des projections.

Au lieu de sulfure de zinc, on peut tout aussi bien se servir d'hydrogène sulfuré ; si le volume de la solution ne dépasse pas 100 c. c. et si elle est convenablement acidulée, on arrive à précipiter tout l'arsenic en un quart d'heure. Mais, d'après les auteurs, le sulfure de zinc est bien plus commode.

Le phosphate ferrique étant dissous dans l'acide nitrique, il ne reste plus qu'à précipiter l'acide phosphorique par la méthode habituelle au nitro-molybdate d'ammoniaque.

Si on désire doser l'arsenic, le précipité de trisulfure, une fois lavé, est dissous dans le sulfure d'ammonium. Quand le minerai contient beaucoup de silice, au lieu de dissoudre sur le filtre, il est préférable de faire passer le précipité dans un verre à l'aide d'un jet de pissette remplie avec de l'eau ammoniacale, puis à ajouter du sulfure d'ammonium, laisser déposer la silice, décanter le liquide clair, reprendre une deuxième fois la silice, et filtrer finalement, de manière à bien pouvoir laver avec de l'eau ammoniacale. Les solutions ammoniacales sont évaporées à sec, au bain-marie, et le résidu repris par quelques gouttes d'acide nitrique fumant et une goutte de brome. On évapore encore une fois jusqu'à consistance huileuse, on reprend à l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque, et on filtre pour séparer un peu de silice. L'arsenic est alors précipité par la mixture magnésienne, réuni sur un filtre, pesé et séché à 100°. Il faut faire une correction de 0,001 gramme en plus pour chaque fois 16 c. c. de liquide dans lequel on a précipité l'arséniate ammoniaco-magnésien pour compenser les pertes dues à la solubilité de ce sel.

Voici quelques résultats d'analyses, prouvant l'exactitude du procédé ci-dessus : on a pesé le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Arsenic pris.	Phosphore pris.	Arsenic trouvé.	Phosphore trouvé.
—	—	—	—
gr. 0.0100	gr. 0.00216	0.0094	0.00215
0.0100	0.00216	0.0095	0.00216
0.0100	0.00216	0.0100	0.00218
0.0060	0.00280	0.0059	0.00270

La méthode s'applique aussi bien aux minerais de fer manganisés, aux minerais de manganèse, aux aciers, aux fontes qu'aux minerais de fer.

Une fois la dissolution faite et évaporée à sec, il ne faut pas plus d'une heure 1/2 à 1 heure trois quarts, pour faire une détermination de phosphore dans un minerai de fer ou autre substance du même genre, contenant de l'arsenic.

J. DE COPPET.

Sur l'Analyse qualitative des matières colorantes dérivées du goudron de houille

Par M. Arthur G. Green

(*Journal of the Soc. of Chemical Industry*, Janv. 93, p. 3).

Avec le rapide développement de l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron, l'accroissement de leur nombre et leur complexité, il devient de plus en plus important d'établir une méthode systématique d'analyse à l'aide de laquelle on puisse, soit identifier une matière colorante inconnue, soit lui assigner une place dans un groupe défini.

La première tentative qui ait été faite dans ce but est celle de Witt, en 1886, (*Chem. Ind.* 9, 1). Il donna les réactions caractéristiques individuelles d'un grand nombre de colorants et proposa de les classer en différents groupes, suivant leur couleur, leurs diverses solubilités, et leur manière de se comporter vis-à-vis de la soude caustique.

TABLEAUX ANALYTIQUES

Réactifs des groupes :
1. Solution de tannin à 10 pour cent avec 10 pour cent d'acétate de soude ;
2. Poudre de zinc et acide chlorhydrique dilué, ou poudre de zinc et ammoniaque ;
3. Solution d'acide chromique à 1 pour cent (colorants basiques);
4. Solution d'acide chromique à 1 pour cent, ou de bichromate de potasse, avec 5 pour cent d'acide sulfurique (color. acides).

Réactifs particuliers :
Les membres du même groupe se différencient suivant la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides dilués, des alcalis, de l'acide sulfurique concentré, de l'alcool, etc., etc., et par leurs propriétés tinctoriales. Voyez aussi les réactions des différents colorants données par Witt, par Weingartner et d'autres.

GROUPE I. — Colorants solubles dans l'eau

A. — *Précipités par le tannin : Colorants basiques.*

La solution aqueuse est réduite par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique, puis une goutte de la solution décolorée est versée sur du papier à filtrer. Si la couleur ne réapparaît pas rapidement à l'air, la tache est essayée avec une goutte de la solution d'acide chromique à 1 pour cent.

La coloration primitive réapparaît rapidement à l'air : Azines, Oxazines, Thiazines, Acridines.					La coloration réapparaît très lentement, mais revient rapidement avec l'acide chromique. Colorants du Triphénylméthane ; Phtaléines basiques.				La coloration ne réapparaît pas.
Rouges.	Oranges et Jaunes	Verts.	Bleus.	Violets.	Rouges.	Verts.	Bleus.	Violets	Jaunes et bruns.
Rouge de toluylène. Safranine. Pyronine. Rouge d'acridine.	Phosphine. Benzoflavine. Jaune d'acridine. Orange id.	Vert azine.	Bleu méthylène. Bl. méthylène N Bleu de thionine. Bl. de toluidine. Bleu de meldola. Muscarine. Bleu neutre. Bleu de Bâle R. Id. BB. B. méthylène GG. Bleu Nil. Bleu Capri. Noir solide. Indazine M. Bleu de métaphénylène B. Bleu de paraphénylène. Indamines.	Mauve.	Magenta. Isorubine. Rhodamine (1).	Vert malachite. Vert brillant. Vert méthyle. Vert à l'iode.	B. Victoria B (2). Id. 4 R. Bleu de nuit.	Violet méthyle. Violet cristallisé Violets Hoffmann Violet de benzyle Pourpre d'éthyle Pourpre Regina.	Auramine (3). Thioflavine T (4). Chrysoïdine. Brun Bismarck.

(1) La coloration réapparaît plus rapidement qu'avec les rosanilines. — (2) La teinte qui réapparaît est beaucoup plus verte que l'original. — (3) La tache de solution réduite, séchée complètement au-dessus de la flamme, devient d'un beau violet. — (4) N'est réduite que difficilement et très lentement.

B. — *Colorants non précipités par le tannin : Colorants basiques.*

La solution aqueuse est réduite avec le zinc et l'acide chlorhydrique, ou le zinc et l'ammoniaque. Une goutte de la solution réduite est exposée à l'air sur du papier à filtrer; si la coloration ne réapparaît pas rapidement, on essaye la tache avec une goutte d'acide chromique à 1 pour cent + 6 pour cent de SO^4H^2 ; on chauffe au-dessus d'une flamme, et on traite ensuite l'essai par les vapeurs ammoniacales.

La solution est décolorée :						La solution n'est pas décolorée par le zinc et l'ammoniaque, mais devient d'un brun rougeâtre. La couleur originale revient rapidement à l'air.	Décoloration très lente et incomplète par le zinc et l'ammoniaque.	Le colorant n'est pas altéré par le zinc et l'ammoniaque; très lentement ou pas du tout par Zn + HCl.
La coloration réapparaît rapidement à l'air.	La couleur originale ne réapparaît que très lentement à l'air ou pas du tout; elle prend naissance par CrO^3 et exposition à AzH^3.		La couleur originale ne réapparaît pas : COLORANTS DES GROUPES : AZO, NITRO, NITROSO ET HYDRAZINE.					
AZINES, OXAZINES THIAZINES SULFONÉES	La solution aqueuse acidifiée du colorant, est extraite par l'éther.		Chauffé sur une lame de platine, le colorant :			Alizarine S. Bleu d'alizarine S. Céruléine S.	Jaune Clayton. Jaune de thiazol. Turmerine. Mimosa.	Jaune de quinoléine S. Primuline. Thioflavine S. Oxyphénine.
	L'éther se colore. PHTALEÏNES, AURINE.	L'éther ne se colore pas. COLORANTS SULFONÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE.	Déflagre avec (1) production de vapeurs colorées. GROUPE NITRO	Brûle lentement ou ne déflagre que faiblement avec production de vapeurs colorées. GROUPES : NITROSO, AZO ET HYDROZINE.				
Indulines * solubles. Nigrosines *. Bleu de résorcine. Azurine. Thiocarmin. Bleu de Bâle RS. Id. BBS. Bleu gallamine. Gallocyanine. Indigo gallanilique PS. Carmin d'indigo. Saffrosine. Azo carmin. Orange Mikado *.	Uranine. Chrysoline. Eosine. Erythrine. Phloxine. Erythrosine **. Rose Bengale **. Cyclamine **. Aurine. Coralline.	Fuchsine acide. Violets acides. Violets de formyle. Bleus alcalins. Bleus solubles. Bleu patenté. Vert solide, bleuâtre. Verts acides. Vert de Guinée. Violet au chrome.	Acide picrique. Jaune Victoria. Aurantia. Jaune de Martins. Jaune naphtol S. Jaune brillant. Aurotine.	On teint avec le colorant un échantillon de coton, non mordancé.				
				L'échantillon résiste au savon à l'ébullition.	L'échantillon ne résiste pas au savon à l'ébullition.			
				Colorants azoïques proprement dits.	Colorants azoïques ordinaires : Vert naphtol B. Tartrazine.			

* Si la réduction est poussée trop loin, la couleur ne réapparaît pas.
** Il se sépare de l'iode en essayant la tache par CrO^3; il disparaît par AzH^3.
(1) Les tableaux de Weingartner (*Chemiker Kalender de Biedermann*, 1892, p. 286) indiquent que les nitrophénols, comme l'acide picrique, par exemple, déflagrent sans production de vapeurs colorées. (Note du traducteur.)

GROUPE II

COLORANTS INSOLUBLES DANS L'EAU.

La poudre ou la pâte est traitée par l'eau et quelques gouttes de soude caustique à 5 pour cent.

La matière se dissout :		La matière reste insoluble :				
La solution alcaline est chauffée avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque, puis une goutte du liquide est versée sur du papier à filtrer.		Elle est soluble dans l'alcool à 70 °/o.				Insoluble dans l'alcool à 70 °/o.
		La solution n'est pas fluorescente :		La solution est fluorescente :		Indigo. Noir d'aniline. Base de la primuline.
		En ajoutant à la solution alcoolique de la soude caustique à 33 °/o.		En ajoutant à la solution alcoolique de la soude caustique à 33 °/o.		
Décoloration, ou passage à une teinte brun clair. La coloration primitive revient très vite à l'air.	Décoloration, ou passage à une teinte brun clair. La coloration primitive ne réapparaît pas à l'air.	La coloration passe au brun rouge.	La coloration reste inaltérée.	La fluorescence est détruite.	La fluorescence n'est pas détruite	
Ceruléine. Galléine Gallocyanine. Violet gallanilique BS. Bleu gallanilique P. Galloflavine. Bleu d'alizarine. Noir d'alizarine. Alizarine cyanine. Noir d'alizarine cyanine. Rufigallol.	Alizarine. Anthrapurpurine. Flavopurpurine. Orangé d'alizarine. Bordeaux d'alizarine. Jaune d'alizarine GG. Id. R. Chrysamine. Brun Soudan. Fuchsine patentée. Myrte ou vert russe. Gambine R. Id. Y. Dioxine.	Induline. Nigrosine. Bleu de rosaniline Bleu de diphénylamine.	Indophénol. Soudan II. Id. III. Carminaphte.	Rose de Magdala	Eosines à l'alcool. Cyanosine.	

Weingartner publia l'année suivante (*Chem. Zeit*, 1887, p. 135-165) une méthode systématique d'analyse plus complète.

Il établit une classification entre ce qu'il appelle les colorants « acides » et les colorants « basiques », suivant le mode d'action que le tannin exerce sur eux, les premiers n'étant pas précipités par ce réactif, tandis que les derniers fournissent au contraire une combinaison insoluble. Ces deux groupes principaux se subdivisent ensuite en plusieurs autres, suivant la manière dont se comporte le colorant lors de sa réduction par la poudre de zinc.

Les tableaux analytiques de Weingartner présentent cependant de sérieuses fautes. Les colorants, une fois réduits, ne se réoxydent que très lentement quelquefois (par exemple les colorants de la rosaniline) et peuvent être confondus avec ceux dont la couleur ne réapparaît pas à l'air. Dans d'autres cas, Weingartner fait figurer dans deux classes tout à fait différentes des colorants qui devraient être rapprochés les uns des autres par leur constitution chimique : ainsi le bleu Victoria se trouve isolé du groupe de la rosaniline ; l'erythrosine, au lieu de figurer avec les phtaléïnes, est classée avec les colorants azoïques. Il est donc impossible, en examinant un colorant avec les tableaux de Weingartner, de déterminer avec quelque certitude à quel groupe il appartient. Enfin, depuis la publication de ces tableaux, un grand nombre de nouvelles matières colorantes ont fait leur apparition ; elles appartiennent à des groupes entièrement nouveaux, (comme les oxazines, les colorants du groupe de la primuline, etc)., et une refonte complète du système s'impose, nécessitant des modifications importantes.

Prenant la méthode de Weingartner comme base, l'auteur s'est efforcé d'établir des tableaux d'analyse rationnels, tout en évitant lui-même les critiques qu'il a signalées plus haut.

(*Voir les tableaux, pages 200, 201 et 202.*)

Il conserve la classification entre les colorants basiques et acides à l'aide du tannin, et il adopte aussi la distinction que fait Weingartner entre les colorants solubles et insolubles dans l'eau, tout en faisant cependant quelques réserves sur ce dernier point qu'il faudra probablement modifier éventuellement. Le fait que les colorants du groupe du triphénylméthane, une fois réduits par la poudre de zinc, ne se réoxydent que fort lentement à l'air, lui a permis de différencier ainsi ce groupe de celui des azines, oxazines, thiazines et acridines, dont les solutions réduites s'oxydent au contraire très rapidement. D'autre part, il sépare les colorants du triphénylméthane qui, par réduction, donnent des leucodérivés, de tous ceux dont la molécule est complètement détruite dans la réaction, et dont la couleur ne réapparaît pas par l'acide chromique, comme c'est le cas pour les premiers. Les couleurs de quinoléine et de primuline se distinguent par la difficulté avec laquelle on arrive à les réduire. La primuline, par exemple, résiste à une ébullition prolongée avec la poudre de zinc et l'ammoniaque.

La réduction avec la poudre de zinc doit être effectuée avec quelques soins : il faut ajouter un peu de poudre de zinc dans la solution chaude du colorant, contenue dans un tube à essais, et y verser ensuite lentement de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à ce que la décoloration se produise ; il faut éviter un excès d'acide. Dans d'autres cas, quand le colorant acide est peu soluble, il faut se servir d'ammoniaque et de poudre de zinc. Il est d'ailleurs préférable d'effectuer la réduction des deux manières.

Quand on effectue la réduction, il est très important de ne pas la pousser trop loin ; en effet, il existe des colorants dont la molécule pourrait être détruite, et dont le leucodérivé, s'il s'en était formé un, ne pourrait plus, par conséquent, redonner naissance, par oxydation, au colorant primitif ; tel est le cas, par exemple, pour certaines indulines. Quand on verse la solution décolorée sur le papier à filtrer, le peu de zinc entraîné en même temps ne nuit pas ; si la couleur ne revient pas au bout de une à deux minutes, on touche la partie mouillée avec une baguette de verre trempée dans une solution d'acide chromique à 1 0/0 (additionnée d'acide sulfurique dans le cas de couleurs acides). En chauffant légèrement le papier au-dessus d'une flamme, on facilite la réaction ; ceci est surtout indiqué quand on a réduit avec le zinc et l'ammoniaque, de manière à se débarrasser de l'excès d'ammoniaque qui, sans cela, saturerait l'acide chromique.

Dans le cas de colorants acides, après avoir touché le papier avec l'acide chromique, il est bon de tenir l'essai au-dessus du goulot d'un flacon d'ammoniaque concentrée ; en effet, certains colorants, comme les éosines par exemple, ne possèdent par leur véritable couleur en solution acide. Quand ces éosines contiennent de l'iode, une tache brune apparaît quand on touche avec l'acide chromique, mais elle disparaît aux vapeurs d'ammoniaque, et la couleur de l'éosine réapparaît, quoique un peu plus jaune cependant. Ainsi que Weingartner le recommande, il faut avoir grand soin de ne pas se laisser tromper par des colorations secondaires qui peuvent prendre naissance par oxydation des diamines ou des amidophénols produits pendant la réduction des colorants azoïques.

J. de C.

Dosage volumétrique du plomb

Par M. H. Alexander

(*The Engineering and Mining Journal*, Avril 1893). (1)

La méthode que je propose est basée sur ce fait que le molybdate d'ammoniaque, ajouté à une dissolution chaude d'acétate de plomb, donne un précipité de molybdate de plomb ($Pb\,MoO^4$) insoluble dans l'acide acétique. Tout excès de molybdate d'ammoniaque donne une coloration jaune avec une solution fraîchement préparée de tannin. En pratique, je prépare la solution de tannin en dissolvant une partie de tannin dans 300 parties d'eau. La solution de molybdate contient 9 grammes de sel par litre ; si la solution est trouble, on peut l'éclaircir en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque. Le titre de cette solution est déterminé avec soin au moyen de sulfate de plomb pur.

Dans ce but, je pèse 300 milligrammes de sulfate de plomb que je dissous dans l'acétate d'ammoniaque chaud ; il suffit alors d'acidifier légèrement avec de l'acide acétique, et d'étendre à 250 cc. On porte à l'ébullition, et on fait couler d'une burette la solution de molybdate préparée comme il a été dit précédemment, jusqu'à ce que la totalité du plomb ait été précipitée. Ce point est déterminé au moyen de touches faites avec des gouttes de la solution essayée sur des gouttes de la solution de tannin déposées sur une capsule de porcelaine. Tant que le plomb est en excès, il ne se produit pas de coloration ; mais dès que le molybdate est en excès, on obtient une coloration jaune. Voici maintenant comment on conduit l'analyse :

On opère sur 0,5 gr. à 1 gr. de substance, suivant la proportion approximative de plomb qu'elle contient. Si la substance contient plus de 30 p. 100 de plomb, un demi-gramme suffit. L'échantillon pesé est traité dans une capsule de porcelaine avec 15 cc. d'acide nitrique concentré, et 10 cc. d'acide sulfurique concentré. On chauffe jusqu'à disparition complète de l'acide nitrique, ce qu'il est facile de voir dès que les fumées blanches d'acide sulfurique commencent à apparaître ; on laisse refroidir, et on étend d'eau froide ; après agitation, on fait bouillir jusqu'à ce que tous les sulfates solubles soient dissous. On filtre, en ayant soin de laisser le plus de précipité possible dans la capsule, on lave à deux reprises avec de l'acide sulfurique dilué et chaud, et une fois avec de l'eau froide. Le sulfate de plomb restant dans la capsule est alors dissous dans l'acétate d'ammoniaque chaud ; on verse la solution chaude sur le filtre, et on la reçoit dans un vase en verre.

Cette opération est répétée jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb soit dissous. On lave la capsule avec de l'eau chaude, et les eaux de lavage sont filtrées sur le même filtre. On acidifie la solution avec de l'acide acétique dilué, et on étend à 250 cc. avec de l'eau chaude. On porte alors à l'ébullition, et on fait couler d'une burette la solution titrée de molybdate d'ammoniaque, en agitant constamment jusqu'à ce que tout le plomb soit précipité.

On peut opérer plus simplement et plus rapidement, en plaçant dans la capsule contenant le sulfate de plomb, le filtre qui a servi à filtrer la solution surnageante. On ajoute de l'acétate d'ammoniaque chaud, et on laisse digérer quelques minutes de façon à bien dissoudre tout le sulfate de plomb ; on acidifie cette liqueur avec de l'acide acétique, et on étend comme précédemment à 250 cc. avec de l'eau chaude ; on porte à l'ébullition, et on titre comme il a été indiqué.

L'arsenic, l'antimoine et le phosphate n'ont aucune influence sur les résultats, car ils passent en solution lorsqu'on reprend par l'eau le résidu de l'attaque primitive.

Séparation quantitative du plomb et de l'argent

(*Zeitschrift für Analytische Chemie*)

Les métaux sont d'abord amenés à l'état de nitrate, en dissolvant l'alliage ou la galène dans l'acide nitrique. La solution des nitrates est étendue avec de l'eau froide et amenée à un volume tel que 0,5 gr. de métal corresponde à 200-300 cc. La liqueur est alors placée dans une grande capsule de verre, et additionnée de 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100; cette quantité est généralement plus que suffisante pour précipiter la totalité de l'argent. On ajoute ensuite 10 cc. d'acide nitrique étendus de 10 à 20 cc. d'eau, puis on couvre la capsule avec un verre de montre, et on la chauffe au bain-marie. Dès que le liquide est suffisamment chaud, l'iodure de plomb se dissout, et la liqueur devient brun foncé en même temps qu'il se dégage des vapeurs d'iode. On retire alors le verre de montre que l'on rince dans la capsule, et on ajoute de l'eau bouillante. On laisse la capsule sur le bain-marie, en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu d'eau, de façon à maintenir le volume du liquide constant. On prolonge cette opération jusqu'à ce que le liquide soit devenu incolore ou tout au moins jaune-pâle. On filtre alors l'iodure d'argent dans un petit tube garni de coton de verre, on le sèche et on le pèse. Avant de le sécher, il est préférable de le laver à l'eau chaude additionnée d'acide nitrique, puis à l'eau chaude seule.

---

(1) Voir sur le même sujet *Moniteur Scientifique*, année 1893, p. 463.

Sur la présence et la détermination de l'or et de l'argent dans l'antimoine et le bismuth

Par **M. E.-A. Smith**

(*Jour. of the Soc. of Chem. Industry*, Avril 93, p. 316.)

L'or et l'argent se trouvent associés, en plus ou moins grande proportion, dans la plupart des minerais d'antimoine et de bismuth. Il est donc intéressant de se rendre compte de ce qui peut rester de ces métaux précieux dans l'antimoine et le bismuth du commerce préparés par les procédés actuels.

C'est du sulfure $Sb^2 S^3$ que se retire principalement l'antimoine que l'on trouve sur le marché ; ce minerai se rencontre surtout à Bornéo, en Australie, au Portugal, et au Japon. Il en vient aussi un peu de Chine et des Indes. C'est en particulier dans les minerais de Bornéo et d'Australie qu'on rencontre l'or ; ce fait est connu depuis longtemps déjà. Le minerai d'antimoine du Portugal contient toujours aussi de l'or et quelquefois en proportions considérables. L'antimoine extrait de ces derniers minerais contient en moyenne 77 gr. 7 d'or à la tonne.

Bien que la présence des métaux précieux dans l'antimoine métallique soit un fait avéré depuis plusieurs années, il est bien rare cependant que les nombreux traités de métallurgie que nous possédons contiennent quelques renseignements satisfaisants sur leur détermination dans le cas qui nous occupe.

Les méthodes actuellement en usage reposent sur la scorification de l'antimoine ou impliquent une dissolution. Mais, comme il faut employer au moins 30-35 grammes d'antimoine, pour avoir quelque chance de retrouver l'argent ou l'or par scorification, cette méthode ne peut guère être recommandée, à cause de la grande quantité de plomb qui est nécessaire dans ce cas.

Quant aux procédés par voie humide, ils sont à peine applicables, tant est faible la quantité d'or et d'argent par rapport à la masse de l'antimoine.

C'est en se souvenant de la propriété oxydante de la litharge vis à-vis de l'antimoine, propriété relatée par Berthier dans son « Traité des essais par voie sèche », que l'auteur a imaginé les deux méthodes qu'on lira plus loin, méthodes qui lui semblent à l'abri de toute objection.

Première Méthode

Chaque échantillon est d'abord broyé dans un mortier en fer, et passé ensuite à travers un tamis ayant 30 mailles au centimètre linéaire, puis bien mélangé. On pèse alors 32 gr. 40 de la poudre, et on y ajoute 6 fois son poids, soit 194 gr. 4, de litharge, on fait du tout un mélange bien homogène qu'on place dans un petit creuset de terre. Ce creuset est porté au rouge dans un four à vent, jusqu'à ce que toute la masse soit en fusion tranquille. Le creuset reste partiellement couvert pendant l'opération qui dure environ un quart d'heure. La fusion terminée, on coule le contenu du creuset dans une lingotière, et quand la masse est froide, on détache facilement la scorie du bouton de plomb. Le plomb obtenu est dur, mais cependant malléable. Après avoir scorifié le plomb suffisamment, on obtient finalement un plus petit bouton qu'on soumet alors à une coupellation soignée.

Dans la majeure partie des analyses que l'auteur a faites par ce procédé, il n'a pas trouvé d'or ni d'argent dans les scories ; cependant, si l'on veut s'assurer de leur pureté, et surtout quand on a des échantillons riches à analyser, on peut les nettoyer facilement en les pulvérisant grossièrement, ajoutant 32 grammes de litharge et 1 gr. 5 de charbon de bois, et fondant comme plus haut.

Le produit de la coupellation est ensuite traité, après pesée, par de l'acide nitrique très dilué, à une douce chaleur. Quand toute action a cessé, on continue l'attaque avec de l'acide nitrique fort. Le résidu noir qui reste est de l'or. On le lave avec soin avec de l'eau distillée, par décantation ; puis on le transfère dans un petit creuset à recuire, on le sèche sur une plaque chaude, puis on porte au moufle jusqu'à ce que l'or prenne sa couleur caractéristique. On laisse alors refroidir et on pèse.

Quand c'est nécessaire, on fond avec le bouton d'or et d'argent 2/12 à 3 fois son poids d'argent fin, avant l'attaque par l'acide nitrique.

Il est bon de faire une correction pour l'argent qui peut être contenu dans la litharge ; l'auteur a trouvé aussi dans ce réactif une faible proportion d'or.

Deuxième Méthode

Dans cette méthode, on remplace une portion de la litharge par du nitrate de potasse qui donne aussi de bons résultats.

Voici les proportions à employer :

Antimoine	32 gr. 4
Litharge	64 gr. 8
Nitrate de potasse	12 gr 9
Carbonate de soude	12 gr. 9

Les fusions se font au creuset de terre, au rouge sombre, et on doit tenir celui-ci à moitié couvert. La durée de l'opération est de 15 minutes ; la masse doit être en fusion tranquille avant de la couler. Les boutons de plomb qui pèsent près de 65 grammes, sont parfaitement malléables, et se laissant coupeller sans difficulté ; on n'a pas besoin de scorifier le plomb avant la coupellation, ce qui est une économie de temps. Quand on soupçonne l'échantillon d'être riche en métaux précieux, il est bon de reprendre les scories comme on a dit plus haut.

L'exactitude de ces deux méthodes a été vérifiée, en se servant d'antimoine pur auquel on avait mélangé des proportions connues d'or et d'argent.

Voici quelques résultats d'analyses :

	Or	Argent	
Echantillon N° 1	0,0030 °/₀	0,0054 °/₀	
N° 2	0,0049	0.0008	
N° 3	0.0007	0.0191	
N° 4	0.0002	0.0026	Echantillon provenant de la Nouvelle-Zélande
N° 5	traces	0.0015	
N° 6	0.0000	0.0023	Provenance : Serbie
N° 7	0.0054	0.0005	Provenance : O'Porto
N° 8	0.0021	0.0013	

Une portion importante du bismuth employé dans l'industrie provient du métal qu'on trouve à l'état natif ; celui-ci contient souvent de petites quantités d'or et d'argent, et accompagne fréquemment les minerais de ces deux métaux.

On extrait de petites quantités de bismuth de son sulfure, de l'arséniure, de la bismuthinite $Bi^2 S^3$ et de l'oxyde de bismuth ocre $Bi^2 O^3$. En Australie, un des pays qui fournit le plus de bismuth, on trouve celui-ci à l'état de tellurure, de sulfure et de carbonate ; on en rencontre aussi un peu à l'état natif. Dans la plupart des cas, on constate la présence de l'or et de l'argent dans ces minerais L'Allemagne et l'Amérique produisent aussi un peu de bismuth.

On importe annuellement en Angleterre environ 40 tonnes de minerais de bismuth ayant une teneur moyenne de 60 0/0 en métal ; ces minerais proviennent principalement d'Australie.

Comme le bismuth se coupelle aussi facilement que le plomb, l'auteur a essayé par cette méthode de nombreux échantillons de bismuth qu'il s'est procurés dans le commerce.

On commence par refondre le bismuth dans de petits creusets de terre, en recouvrant l'essai avec un peu de charbon de bois en poudre, ou en ajoutant un petit morceau de résine, pour empêcher l'oxydation du métal.

On pèse alors le bouton obtenu, qui pèsera, pour plus de commodité, 30-35 grammes, et on le coupelle avec soin à une température un peu plus basse que celle où l'on fait la coupellation du plomb argentifère.

On opère alors le départ comme d'habitude, en faisant une inquartation, s'il est nécessaire.

Voici quelques résultats obtenus :

	Or.	Argent.	
Echantillon N° 1	0.0018 °/₀	0 2230 °/₀	
N° 2	0 0110	0.3319	(Provenance : Australie.)
N° 3	0.0003	0.0729	(Provenance : Allemagne.)
N° 4	0.0005	0.0705	(Provenance : Amérique.)

On peut extraire le bismuth des coupelles, de la manière suivante :

Après avoir éliminé les parties blanches des coupelles pour ne garder que les parties imprégnées d'oxyde de bismuth, on pulvérise celles-ci assez finement, et on mélange la poudre obtenue avec du charbon de bois et des fondants appropriés, dans les proportions suivantes :

Coupelles pulvérisées	100 parties.
Spath fluor	80
Carbonate de soude	40
Borax	20
Charbon de bois	4, 5-5

On réserve une portion du carbonate de soude ou du borax pour couvrir la charge, que l'on place dans un creuset de terre. On porte au rouge vif en poussant la température, à la fin de la réaction. On coule alors le produit dans une lingotière qu'on ne démoule que lorsque la

scorie est tout à fait froide, le bismuth restant facilement liquide sous la scorie à cause de son point de fusion peu élevé.

Ayant essayé ce bismuth récupéré, au point de vue de la teneur en or et argent, afin de se rendre compte de l'absorption de ces métaux par la coupelle, l'auteur n'y a trouvé que des quantités insignifiantes d'or et d'argent, dont il est inutile de tenir compte, à moins que l'on n'ait une analyse particulièrement précise à faire.

J. DE COPPET.

Dosage du Manganèse dans les minerais

M. Albert H. Low décrit dans le *Journal of Analytical and Applied Chemistry* une nouvelle méthode pour le dosage du manganèse dans les minerais. Le temps nécessaire à l'analyse complète n'est pas supérieur à 20 minutes, et la méthode est applicable en présence de tous les autres métaux que l'on rencontre habituellement dans les minerais de manganèse.

Les solutions à employer sont les suivantes :

1° Une solution de permanganate de potassium à peu près décinormale;

2° Une solution d'acide oxalique contenant 11,46 gr. de $C^2O^4H^2,2H^2O$ par litre; la force exacte de cette solution doit être déterminée par un titrage au permanganate, à la manière ordinaire, c'est-à-dire à chaud et en présence d'acide sulfurique dilué; sa valeur est alors calculée en prenant pour base l'équation

$$C^2O^4H^2, 2H^2O = Mn$$

On trouvera que 1 cc. correspond à 0,005 gr. de Mn, c'est-à-dire à environ 1 p. 100 si l'on opère sur 0,5 gr. de minerai;

3° Une dissolution saturée de brome dans l'eau froide. Dans les conditions actuelles, 25 cc. de cette solution précipiteront environ 35 p. 100 de manganèse.

On traite 0,5 gr. de minerai par la quantité d'acide nécessaire à la désagrégation complète. En général, il suffit de 5 a 10 cc. d'acide chlorhydrique ou d'eau régale. Lorsque toute trace d'acide libre a été éliminée par la chaleur, la solution est étendue de 75 cc. d'eau chaude, et on ajoute un excès d'oxyde de zinc. On porte à l'ébullition pour effectuer la neutralisation complète de l'acide, puis on ajoute un excès de dissolution bromée; en général, 25 cc. suffisent, et il ne faut jamais dépasser 50 cc. On fait bouillir quelques minutes pour chasser l'excès de brome, en ayant soin de maintenir constamment un excès d'oxyde de zinc dans la fiole. Lorsque les fumées rouges ont disparu, la solution est filtrée sur un filtre de 12,5 centimètres, et on lave à plusieurs reprises la fiole et le précipité avec de l'eau chaude. On replace alors le filtre et son contenu dans la fiole, et on ajoute environ 50 cc. d'acide sulfurique dilué. Dans ce mélange, on fait couler d'une burette un excès de la solution d'acide oxalique, et on porte le tout à l'ébullition; on peut, si cela est nécessaire, ajouter une nouvelle quantité d'acide oxalique, de façon à bien dissoudre la totalité du précipité. On étend alors la solution avec de l'eau chaude, et on titre l'excès d'acide oxalique avec la solution de permanganate. On en déduit la quantité d'acide oxalique absorbée par la décomposition du précipité de bioxyde de manganèse; un simple calcul donne la proportion de manganèse contenue dans la substance primitive.

Séparation du plomb et de l'argent en solution ammoniacale au moyen de l'acide chromique

(*The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*)

Dans 100 cc. d'eau on dissout environ 5 grammes d'un mélange de nitrates de plomb et d'argent, on additionne de 2 cc. d'acide nitrique dilué. La solution est portée à l'ébullition, dans une grande capsule en porcelaine, en présence d'une solution à 10 pour cent de bichromate de potassium, ajoutée dans la proportion de 10 cc. pour chaque gramme de nitrate ; on ajoute alors, en agitant constamment, 15 cc. d'ammoniaque diluée à 1/3 ; le précipité de chromate de plomb qui se forme est maintenu pendant 15-20 minutes à la chaleur du bain-marie. On jette sur un filtre après refroidissement, on lave trois ou quatre fois avec de l'ammoniaque faible et froide, et finalement avec de l'eau.

On n'a plus qu'à peser le chromate de plomb obtenu.

Le filtratum ammoniacal est soigneusement neutralisé par l'acide nitrique, et l'argent précipité à l'état de chlorure. Ce procédé donnant des résultats très exacts.

EXPLOSIFS

Fabrication de la nitroglycérine

Par **M. P. Gerald Sanford.**

(*The Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 1893.)

Un des agents explosifs les plus puissants que nous connaissions à l'heure actuelle est la nitroglycérine. C'est la substance explosive contenue dans la dynamite, et elle constitue l'élément principal des différentes sortes de gélatines détonantes, telles que la dynamite-gélatine et la gelignite. Ces deux substances ne sont, en effet, qu'une dissolution de coton-poudre dans la nitroglycérine, avec des proportions variables de matières cellulosées et de salpêtre, ces derniers produits agissant comme matières absorbantes de la gélatine à l'état semi-liquide ou plutôt visqueux. Quant à la gélatine elle-même, on la prépare en dissolvant dans de la nitroglycérine certains dérivés nitrés de la cellulose, tels que le collodion (dinitro-cellulose).

La nitroglycérine, ou glycérine trinitrée, a été découverte par Sobrero en 1847. Dans une lettre adressée à Pelouze, l'auteur montrait que « lorsqu'on verse de la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique de densité 1.84 et d'acide nitrique de densité 1.5, en ayant soin de maintenir le tout parfaitement froid, au moyen d'un mélange réfrigérant, on obtient une *huile liquide* ». Cette *huile liquide* est de la nitroglycérine. L'usage réel de ce produit dans les arts ne remonte pas à une date antérieure à 1863, époque à laquelle Nobel entreprit sa abrication en grand dans une usine établie à Stockholm ; mais, en raison de quelques accidents terribles qui marquèrent les débuts de la nouvelle industrie, l'emploi de la nitroglycérine resta très limité jusqu'en 1866. C'est à cette époque que Nobel imagina d'absorber la nitroglycérine dans une substance terreuse, de façon à obtenir la matière solide que tout le monde connaît aujourd'hui sous le nom de dynamite; l'emploi de la nitroglycérine comme explosif devint alors général.

Parmi ceux qui ont perfectionné le mode de fabrication de la nitroglycérine, nous devons citer tout d'abord Mowbray qui, en faisant usage de glycérine pure et d'acide nitrique exempt d'acide nitreux, a sérieusement contribué au progrès de cette industrie. Mowbray a été probablement le premier à faire usage de l'air comprimé pour maintenir les liquides dans un état constant d'agitation pendant l'opération de la nitration. Il opérait dans des récipients en terre cuite pouvant contenir chacun 9 kilogr. de glycérine et 77 kilogr. du mélange des acides.

Quelques années plus tard (1872), MM. Vouges et Boutnny (1) proposèrent de préparer la nitroglycérine, en mélangeant l'acide sulfurique et la glycérine, de façon à former un acide sulfoglycérique, puis en ajoutant au liquide un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ; l'avantage de ce procédé, suivant les auteurs, est d'abaisser considérablement la température finale de l'opération. Les proportions sont les suivantes : glycérine, 100 ; acide nitrique, 280 ; acide sulfurique, 600. L'élévation de température n'excède pas 10 à 15° C ; mais cette méthode exige vingt-quatre heures pour la nitration complète, ce qui, en raison des dangers que présente un contact aussi long de la nitroglycérine avec le mélange acide, fait plus que compenser l'avantage — quelque peu douteux — d'une nitration à température aussi basse. Le procédé Boutnny fut appliqué pendant quelque temps à Pembrey Burrows (pays de Galles); mais, après une explosion des plus terribles, il fut définitivement abandonné.

A l'heure actuelle, la nitroglycérine est préparée, d'une façon générale, en versant la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. L'acide sulfurique n'a, du reste, aucun rôle dans la réaction ; mais sa présence est nécessaire pour absorber l'eau qui se forme dans la décomposition, et maintenir ainsi l'acide nitrique au degré de concentration voulu, sans quoi, il y aurait formation de nitrates inférieurs de la glycérine ; ces produits secondaires, étant solubles dans l'eau, seraient éliminés dans l'opération du lavage à laquelle on soumet ensuite la nitroglycérine, de façon à la débarrasser des acides en excès dont la présence est extrêmement dangereuse.

La nitroglycérine était considérée autrefois comme un dérivé de substitution de la glycérine, dans laquelle le groupe AzO^2 remplacerait l'atome d'hydrogène des groupes hydroxyles OH :

$$C^3H^8O^3 + 3AzO^3H = C^3H^5(AzO^2)^3O^3 + 3H^2O$$

(1) *Comptes rendus* ; 75. Voir également le *Traité sur la poudre* de Desortiaux.

Des recherches plus récentes semblent montrer que la nitroglycérine doit être plutôt considérée comme un véritable éther nitrique de la glycérine, ainsi que le montre la formule de réaction suivante :

$$C^3H^8O^3+3AzO^3H=C^3H^5(AzO^3)^3+3H^2O$$

Dans la fabrication en grand, on emploie un mélange de trois parties (en poids) d'acide nitrique et de cinq parties d'acide sulfurique. D'après l'équation qui précède, on voit que chaque kilogramme de glycérine devrait donner 2 kilogr. 47 de nitroglycérine. En pratique, on en obtient à peu près 2 kilogrammes. Les pertes sont dues à la formation inévitable de nitrates inférieurs, solubles dans l'eau, et éliminés forcément pendant le lavage. La présence d'un peu d'humidité dans la glycérine semble être également une cause de perte, mais de peu d'importance.

Propriétés de la nitroglycérine

La nitroglycérine est une huile liquide, lourde, de densité 1.6 à 13° C. A l'état de pureté absolue, elle est incolore ; mais le produit commercial est toujours jaune paille ; sa teinte varie du reste avec le degré de pureté des matières employées dans la fabrication. La nitroglycérine pure peut être conservée indéfiniment sans se décomposer. M. Berthelot en a conservé un échantillon pendant dix ans, et M. G. Mac Roberts pendant neuf années, sans que le moindre signe de décomposition se manifestât. Si, au contraire, le produit contient la plus petite trace d'acide libre, la décomposition ne tarde pas à se produire. En général, elle est mise en évidence par la formation de petites taches vertes dans les composés gélatinés, et d'un cercle verdâtre à la surface de la nitroglycérine liquide. Exposée à la lumière solaire, la nitroglycérine impure détone avec la plus grande facilité. Nous avons pu constater, en particulier, l'explosion d'un seau contenant de l'eau qui avait servi au lavage de la nitroglycérine et qui avait été ensuite exposé à la lumière naturelle.

La nitroglycérine se solidifie à des températures qui varient de + 8° à — 11° C.; les produits commerciaux sont, à ce point de vue, absolument variables, car les plus petites impuretés empêchent ou retardent la cristallisation. La nitroglycérine solide fond à 10°-11° C., mais demande à être exposée quelque temps à cette température avant que la fusion commence à se produire. La densité du produit solide est 1.735 à 10° C.; la nitroglycérine se contracte de $\frac{1}{12}$ de son volume en se solidifiant. Beckerheim (1) donne comme chaleur spécifique entre 9°, 5 et 9°, 8 le chiffre 0,4248. La nitroglycérine a une saveur sucrée ; elle détermine des étourdissements et des vertiges. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique glacial et la nitrobenzine. Elle se dissout dans 1,75 partie d'alcool méthylique, est presque insoluble dans l'eau et pratiquement insoluble dans le sulfure de carbone. Sa composition élémentaire est la suivante :

	Analyse.	Théorie.
Carbone	15.62 p. 100	15.86 p. 100
Hydrogène	2.40 —	2.20 —
Azote	17.90 —	18.50 —
Oxygène		63.44 —

Cette analyse est due à Beckerheim ; Sauer et Adou, en employant la méthode de Dumas, ont trouvé pour l'azote des chiffres variant entre 18.35 et 10.54 p. 100 ; mais je n'ai jamais éprouvé de difficulté à obtenir des chiffres voisins de 18.46, en employant le nitromètre de Lunge.

La décomposition produite par l'explosion est représentée par l'équation suivante :

$$2\,C^3H^5\,(AzO^3)^3 = 6\,CO^2 + 5\,H^2O + 6\,Az + O$$

La nitroglycérine contient donc une proportion d'oxygène supérieure de 3,52 p. 100 à la quantité théoriquement nécessaire à la combustion complète ; 100 gr. de nitroglycérine donnent donc :

Acide carbonique	58,15 p. 100
Eau	19,83 —
Oxygène	3,52 —
Azote	18,50 —

Dans ces conditions, et en supposant l'eau à l'état gazeux, un kilogramme de nitroglycérine produit, en explosant, 714 litres de gaz à 0° C. et sous la pression de 760^{mm} de mercure. Dans une communication récente (*Engineering and Mining Journal*, 1892) M. F. Charon montre qu'en pratique, les gaz résultant de la détonation contiennent également de la vapeur de

(1) *Jahresbuch chem. Techn.* XXII, p. 481-487, année 1876.

nitroglycérine, du protoxyde de carbone et de l'oxyde nitreux ; mais il attribue la formation de ces produits à l'emploi d'un détonateur de trop faible puissance. D'après le professeur C. E. Munroe, la nitroglycérine détone à 203°-205° C. Cette température a été déterminée au moyen de l'appareil de Horsley.

Aménagements relatifs a la zone dangereuse.

La partie de l'usine spécialement réservée à la préparation des matières explosives est désignée en général sous le nom de « zone dangereuse », et les bâtiments construits sur cette zone sont appelés « bâtiments dangereux ». Le meilleur matériel que l'on puisse employer dans ce genre de constructions, est certainement le bois, qui a l'avantage de présenter une très-faible résistance en cas d'explosion, et offre, par cela même, moins de danger que la brique ou la pierre. Lorsqu'une explosion se produit, les murs en bois s'abattent simplement, et le toit, après avoir été projeté à une certaine hauteur, retombe sur les premiers décombres. Si, au contraire, les bâtiments sont en matériaux durs, la dislocation sera d'autant plus violente que la résistance est elle-même plus considérable, et les fragments de pierre ou de brique projetés à grande distance, risqueront d'endommager les constructions voisines. Une disposition avantageuse consiste à entourer les bâtiments dangereux d'un tertre de sable ou de terre recouvert de gazon dont la hauteur doit être un peu supérieure à celle du toit qui protège les bâtiments en question. Ce tertre a pour effet de limiter la force de l'explosion, en empêchant les murs d'être projetés plus loin. Dans les fabriques de poudre de guerre, on entoure parfois les bâtiments dangereux, soit de plusieurs rangées d'arbres, soit de broussailles épaisses. En Angleterre, les règlements exigent que les bâtiments dangereux soient établis à une certaine distance des autres constructions ; une licence spéciale est, du reste, absolument indispensable pour l'installation de chaque bâtiment.

Le choix d'un emplacement pour la zone dangereuse demande quelque attention, et dépend surtout du genre d'explosif que l'on entend fabriquer. Un terrain parfaitement horizontal peut être avantageux pour les manufactures de coton-poudre et de poudre de guerre ; il présente, au contraire, certains désavantages pour la fabrication de la nitroglycérine, où il est indispensable d'avoir un certain nombre de bâtiments situés à des niveaux différents, de façon à permettre à la nitroglycérine de couler d'un bâtiment dans un autre par un système spécial de conduites. Ces conduites, dont la pente doit être assez douce, sont généralement en bois doublé de plomb, les deux substances étant séparées l'une de l'autre par une couche de cendres d'environ 10 à 12 centimètres d'épaisseur. Il est également prudent de les protéger, comme les bâtiments dangereux, par de petites banquettes de terre établies parallèlement à leur direction, et de les munir d'une couverture que l'on blanchit à la chaux en été. On ne saurait trop insister sur les soins tout particuliers que réclame l'entretien de ces conduites. Elles doivent être inspectées très-fréquemment et, dès qu'une partie du garnissage en plomb demande à être remplacée, on doit, avant de la couper, laver avec le plus grand soin les parties avoisinantes de la conduite, sur plusieurs mètres de longueur. Ce lavage s'effectue avec une dissolution de potasse ou de soude dans l'alcool méthylique étendu d'eau, puis avec de l'eau pure ; toute trace de nitroglycérine est ainsi décomposée en glycérine et nitrate de potasse.

On a remarqué que le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique attaque le plomb assez rapidement. L'emploi de tuyaux en gutta-percha a été proposé ; mais ils présentent l'inconvénient de ne pouvoir être examinés aussi facilement que les conduites en bois, en particulier lorsque la nitroglycérine vient à se congeler sous l'action du froid.

Les différents bâtiments reliés entre eux par ces conduites sont donc : 1° la chambre de nitration ; 2° la chambre de séparation ; 3° la chambre de filtration ; 4° la séparation secondaire ; 5° le dépôt et le lavage ; 6° la chambre de précipitation. Toutes ces constructions doivent être situées à des niveaux différents les uns des autres, de façon à permettre l'écoulement facile de la nitroglycérine d'un bâtiment au suivant.

Autant que possible, tous ces bâtiments doivent être groupés ensemble et placés assez loin des autres bâtiments dangereux tels que les ateliers de mélangeage et d'encartouchage ; toutefois cette précaution n'est pas essentielle. Chaque construction doit être munie d'un paratonnerre, ou recouverte d'un réseau de fils conducteurs, comme l'a proposé le professeur Olivier J. Lodge. Elle doit être maintenue aussi froide que possible en été et, dans ce but, les parois des diverses chambres doivent être doubles, l'espace libre compris entre les deux parois étant rempli de cendres. Le toit et les vitres sont peints en blanc ; enfin, un thermomètre doit être placé dans chaque chambre. Il est essentiel que tous les planchers soient lavés chaque jour avec soin, avant la fermeture de l'usine. Dans le cas où un peu de nitroglycérine aurait été répandu, cette nitroglycérine doit être décomposée par un lavage à la soude alcoolique, comme nous l'avons vu précédemment :

$$C^3H^5(AzO^3)^3 + 3\,KOH = C^3H^8O^3 + 3\,AzO^3K$$

Tout le personnel employé dans l'usine doit porter des chaussons de lisière ou des chaussures en cuir cousues, et ces chaussures ne doivent être portées que dans l'usine. Les passages qui relient entre eux les différents bâtiments doivent être recouverts de cendres, et tout emplacement sablé avoisinant l'usine, doit être recouvert de cendres ou de gazon, afin d'éviter que le sable soit porté par le vent dans les ateliers. Il est encore nécessaire d'avoir, à proximité de l'usine, un certain nombre de prises d'eau sous une pression convenable ; la tuyauterie et les lances sont installées à demeure dans les bâtiments où l'incendie est à craindre (laboratoire du chimiste, bureau du contremaître, etc.) ; tous ces appareils doivent être essayés une fois par semaine.

En hiver, le chauffage des divers bâtiments est réglé au moyen de conduites de vapeur venant d'une chaufferie située en dehors de la zone dangereuse. Ces conduites doivent être entourées de substances mauvaises conductrices, et munies d'un manchon en toile goudronnée.

Dans les usines où l'on fabrique simultanément la nitroglycérine et la dynamite, les ouvriers et ouvrières doivent porter des vêtements spéciaux qui ne sortent pas de l'usine, car ils sont parfois imprégnés de nitroglycérine, et deviennent par cela même d'un usage dangereux à l'extérieur. Tous ces vêtements doivent être absolument dépourvus de poches afin de diminuer les chances d'introduire des allumettes ou des objets en fer dans la zone dangereuse. Les ouvriers, hommes ou femmes, les mettent en arrivant à l'usine et les laissent en quittant le travail.

Quelle que soit l'affectation des bâtiments de la zone dangereuse, quelque soit le genre d'explosifs qu'on y fabrique, toutes les parties métalliques doivent être en bronze phosphoreux ou en laiton. L'assemblage des pièces de construction se fait au moyen de clous en laiton, ou de chevilles en bois.

Fabrication.

La nitroglycérine se prépare en grand par l'addition ménagée de glycérine à un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique très-concentrés. Ce mélange d'acides est placé dans un réservoir en plomb, et maintenu constamment froid au moyen d'un courant d'eau qui circule continuellement dans des serpentins disposés à l'intérieur de l'appareil. La glycérine est ajoutée graduellement à la partie supérieure sous forme d'un mince filet.

La fabrication comprend trois opérations successives : nitration, séparation et lavage. C'est dans cet ordre rationnel que nous les étudierons.

Nitration. — La condition essentielle d'une bonne nitration est l'emploi d'un mélange d'acides de composition convenable. Les proportions les plus avantageuses sont les suivantes : 3 parties (en poids) d'acide nitrique de densité 1,525 à 1,530, et contenant la plus petite proportion possible d'oxydes d'azote pour 5 parties d'acide sulfurique de densité 1,84 à 15 C. et contenant environ 97 p. 100 de SO^4H^2. Il est absolument indispensable que l'acide nitrique soit très-concentré ; les produits de densité inférieure à 1,52 ne peuvent être employés, même mélangés à des acides de concentration supérieure, et les résultats de la nitration seront proportionnés à la concentration de l'acide mis en œuvre. Il est également indispensable que l'acide contienne moins de 1 p. 100 d'oxydes d'azote, et qu'il soit aussi exempt de chlore que possible.

Voici, du reste, l'analyse d'un acide qui a donné de très bons résultats :

Densité	1,525
Az^2O^4	1,03 p. 100
Acide nitrique	95,58 —

La teneur en acide nitrique *réel* et en peroxyde d'azote doit toujours être déterminée, la densité pouvant fournir des renseignements erronés sur la concentration, si le produit contient, par exemple, 3 ou 4 p. 100 d'oxyde nitrique. Le titrage de l'acide total se fait aisément au moyen d'une solution de soude déci-normale, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. Pour cela, on tare une fiole de 100 cc. contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée. On ajoute alors, au moyen d'une pipette, 1 centimètre cube de l'acide à essayer, et on pèse de nouveau la fiole pour avoir le poids de l'échantillon. On complète le volume à 100 cc. à la température de 15° C., puis on prélève 10 cc. que l'on additionne de quelques gouttes de phénolphtaléine, et que l'on titre à la soude déci-normale.

Le peroxyde d'azote peut être titré de la façon suivante avec une solution déci-normale de permanganate de potassium : On prend une petite fiole d'Erlenmeyer contenant environ 10 cc. d'eau distillée ; on ajoute, au moyen d'une burette, 10 à 15 cc. de la solution de permanganate, puis deux centimètres cubes de l'acide à essayer ; après agitation convenable, on continue à ajouter du permanganate, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se décolorer et se teinte en rose clair par l'addition d'une goutte de réactif.

Quant au poids spécifique, on peut le prendre : soit au moyen d'un densimètre, soit en pesant deux centimètres cubes de l'échantillon.

On a proposé de débarrasser l'acide nitrique des oxydes d'azote qu'il contient, en soufflant de l'air comprimé à travers le liquide, de façon à déplacer les gaz qui se trouvent dissous dans la masse. Dans ce but, on se servait d'un bac en plomb, dans le fond duquel était disposé un serpentin garni de trous, et destiné à amener l'air comprimé. L'appareil était fermé au moyen d'un couvercle auquel s'adaptait une conduite reliant le bac à une cheminée d'appel, pour l'évacuation des gaz et des fumées. Mais ce procédé n'a donné que des résultats peu satisfaisants, et il est certainement préférable d'éviter la formation de ces composés oxygénés de l'azote dans la fabrication même de l'acide nitrique.

L'acide sulfurique que l'on emploie dans la préparation de la nitroglycérine doit contenir 96,5 à 97 p. 100 de SO^4H^2, et être aussi exempt que possible d'impuretés.

Les deux acides sont mélangés dans un bac spécial avant de se rendre au monte-jùs qui doit les porter jusqu'à la chambre de nitration. Ce monte-jus ou monte-acide affecte, suivant les cas, une forme ellipsoïdale ou cylindrique. Dans le premier cas, il repose horizontalement sur le sol et possède, à l'une de ses extrémités, un trou d'homme muni d'un couvercle très résistant que l'on fixe au moyen de boulons à vis et d'écrous. Dans le second cas, l'appareil est placé verticalement, et le couvercle est à la partie supérieure. Le principe du fonctionnement est le même dans un cas comme dans l'autre : Une première conduite en plomb descend jusqu'au fond de l'appareil, tandis qu'une seconde conduite débouche simplement à la partie supérieure et amène l'air comprimé ; la pression dépendra, bien entendu, de la hauteur à laquelle le liquide doit être élevé. Avant d'être employé, cet acide doit être abandonné au refroidissement dans des bacs magasiniers en plomb situés à un niveau supérieur de 1m50 ou 2m à celui du toit de la chambre de nitration. La contenance de ces bacs doit représenter trois à quatre opérations au nitrateur. Un bac plus petit, placé dans la chambre de nitration même, doit toujours contenir une quantité jaugée d'acide représentant une charge. Dès qu'une opération est terminée, on fait écouler cet acide dans le nitrateur, et on recharge le bac.

La nitration s'effectue généralement dans un appareil en plomb dont les dimensions moyennes sont de 1m30 pour le diamètre inférieur, et environ 1 mètre pour le diamètre supérieur ; ces dimensions varient, du reste, avec la charge que l'on adopte. Une bonne charge correspond à 800 kil. d'acides (300 kil. d'acide nitrique et 500 kil. d'acide sulfurique) pour 112 kil. de glycérine.

L'appareil est entouré d'une plate-forme où se tient l'homme chargé du nitrateur. Le tout doit être aménagé de telle façon qu'il puisse manier aussi aisément que possible tous les robinets d'arrivée ou d'évacuation qui commandent la marche de l'appareil. La partie supérieure du nitrateur est formée d'un dôme en plomb, dans lequel on a ménagé une ouverture fermée par une glace de verre, afin de pouvoir suivre aisément les diverses phases de l'opération. Le sommet de ce dôme porte un tube vertical en plomb qui traverse le toit de la chambre et déverse dans l'atmosphère les fumées acides que dégage la nitration. A l'intérieur se trouvent deux serpentins en plomb d'au moins 2cm5 de diamètre : dans le premier circule continuellement un courant d'eau froide destiné à maintenir la température aussi basse que possible ; le second est percé de trous et sert à l'introduction de l'air comprimé pour assurer l'agitation constante du liquide. Enfin, deux autres tubes, destinés à amener le mélange d'acides et la glycérine, débouchent à la partie supérieure du dôme. Le diamètre intérieur du premier est d'environ 5 centimètres ; quant au second, il peut être beaucoup plus étroit, la glycérine étant ajoutée en général très lentement. Deux thermomètres, dont l'un plonge jusqu'au fond de l'appareil et l'autre affleure seulement la surface du liquide, donnent constamment la température de ces deux points. La glycérine est généralement placée dans un bac fixé au mur de la chambre, et communiquant avec le dôme du nitrateur par un tube muni d'un robinet. Le réservoir porte un tube de niveau gradué qui permet de voir à chaque instant la quantité de glycérine écoulée.

Le déchargement de l'appareil se fait au moyen d'un gros robinet en grès recouvert de plomb, et placé juste au-dessus du fond. Il doit être aménagé de telle façon qu'on puisse, à volonté, faire écouler la charge dans la chambre suivante, ou la diriger dans une cuve d'immersion, dans le cas où une décomposition viendrait à se produire.

La cuve d'immersion doit être placée à l'extérieur du bâtiment. Elle mesure généralement 3 à 4 mètres de longueur, et doit être cimentée intérieurement.

Dès que la charge d'acides a été introduite dans le nitrateur, on ouvre la conduite d'eau froide, en même temps qu'on envoie de l'air sous une pression modérée, de façon à bien mélanger les acides avant l'opération. La nitration ne doit pas être commencée, tant que les deux thermomètres indiquent une température supérieure à 18° C. Une fois cette tempéra-

ture atteinte, on laisse couler lentement la glycérine, et on ouvre en grand l'admission de l'air comprimé, de façon à agiter très-énergiquement toute la masse. La pression minima doit correspondre à 3 kil. par centimètre carré.

Pour une charge de 110-120 kil. de glycérine, la nitration complète exige environ trente minutes. Au bout de ce temps, on doit néanmoins maintenir encore l'admission d'eau et d'air pendant dix minutes, pour parachever les réactions. La température, depuis le commencement jusqu'à la fin, doit être maintenue aussi basse que possible. Les points principaux à observer, pendant cette opération, sont les suivants :

1° La température marquée par les deux thermomètres ;

2° La coloration des vapeurs nitreuses qui se dégagent ;

3° La pression de l'air comprimé ;

4° Le niveau indiquant la quantité de glycérine ajoutée.

La température indiquée par les deux thermomètres ne doit jamais dépasser 25° C. Dans le cas contraire, il faut interrompre l'introduction de la glycérine, et souffler, pendant quelques minutes, à une pression supérieure, jusqu'à ce que la température soit tombée au point voulu, et que toute trace de vapeurs rouges ait disparu. Une fois la nitration achevée, on ouvre le robinet inférieur, de façon à faire écouler la nitroglycérine jusqu'au séparateur.

La chambre de nitration est construite en bois ; les rainures du plancher doivent être mastiquées avec soin, et le plancher lui-même doit présenter une surface aussi unie et aussi propre que possible. Un seau en bois et une éponge humide doivent rester en permanence dans la pièce, et servent à enlever toute trace de sable qui aurait pu s'introduire.

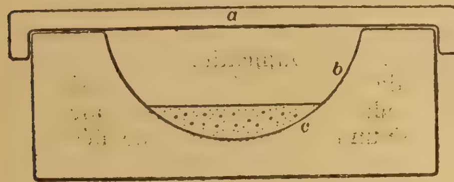


Fig. 1. — Section d'une conduite.
a, couvercle.
b, conduite en plomb.
c, résidus.

A chaque nitrateur correspond un livre de fabrication, dans lequel on enregistre avec le plus grand soin l'heure de chaque opération, la température au début et à la fin, la durée, la date, le nombre de charges, etc. Ce livre est, pour le contremaître, un guide précieux qui lui permet de conduire le travail dans des conditions de sécurité beaucoup plus parfaites.

En quittant le nitrateur, la charge de nitroglycérine se rend au séparateur par l'intermédiaire d'une conduite à section demi-circulaire, soit en gutta-percha, soit en bois doublé de plomb (*Fig* 1). Cette conduite est munie d'un couvercle formé d'un grand nombre de pièces distinctes et simplement juxtaposé, de façon à pouvoir examiner tel ou tel point de la conduite, sans être obligé de la découvrir entièrement. Cette précaution est indispensable en raison des fréquents nettoyages que nécessite la présence du sulfate de plomb dans les tuyaux. Le sulfate de plomb que l'on enlève ainsi contient toujours une certaine proportion de nitroglycérine, et doit être brûlé dans un endroit désert aussi éloigné que possible des bâtiments dangereux et des magasins, car il détone souvent avec une extrême violence.

Dans les usines où la préparation de la nitroglycérine est d'importance secondaire, et dans celles où l'on fabrique des explosifs ne contenant pas plus de 10 p. 100 de nitroglycérine, la moyenne d'une charge dépasse rarement 45 à 50 kil. On peut, dans ce cas, faire usage d'un nitrateur de dimensions beaucoup plus petites, que l'on place dans la même chambre que le séparateur. En fait, toutes les fois qu'il s'agit d'opérer sur de petites quantités de produits, tout le cycle des opérations (nitration, séparation, lavage, etc.) peut s'accomplir dans un seul et même bâtiment.

Dans ce cas, bien entendu, les différents appareils doivent être placés à des niveaux différents, ce qu'il est facile d'obtenir en établissant autant de plate-formes superposées qu'il y a d'appareils. La construction du nitrateur petit modèle (*Fig.* 2) est identique à celle du grand modèle, avec cette différence qu'un seul thermomètre est suffisant, et qu'il est inutile de munir l'appareil d'une seconde enveloppe en bois.

Fig. 2. — Nitrateur petit modèle.
T, thermomètre.
W, glaces.
P, conduites d'eau et d'air comprimé.
P', arrivée de la glycérine.
N, robinet de décharge.

Tout récemment, Edward Liebert a imaginé un perfectionnement dans la fabrication de la nitroglycérine. Il ajoute du sulfate ou du nitrate d'ammoniaque au mélange des deux acides pendant l'opération de la nitration, de façon à décomposer, d'après l'équation suivante, l'acide nitreux qui tendrait à se former : $(AzH^4)^2SO^4 + 2\ AzO^2H = SO^4H^2 + 2\ Az^2 + 4\ H^2O.$

Séparation. — Le mélange d'acides et de nitroglycérine s'écoule dans un grand bac doublé de plomb et fermé par un couvercle en bois (*Fig.* 3). Ce couvercle est percé d'un orifice auquel s'adapte une conduite verticale en plomb de fort diamètre faisant l'office de cheminée. Un regard, formé d'une plaque de verre, permet de voir la coloration des vapeurs qui se dégagent par cette cheminée. Les dimensions du bac sont telles, qu'une charge doit le remplir seulement aux deux tiers. Une glace de verre, placée sur l'un des côtés, permet du reste de vérifier la hauteur du liquide, et de constater les progrès de la séparation, dont la durée varie de 30 minutes à une heure.

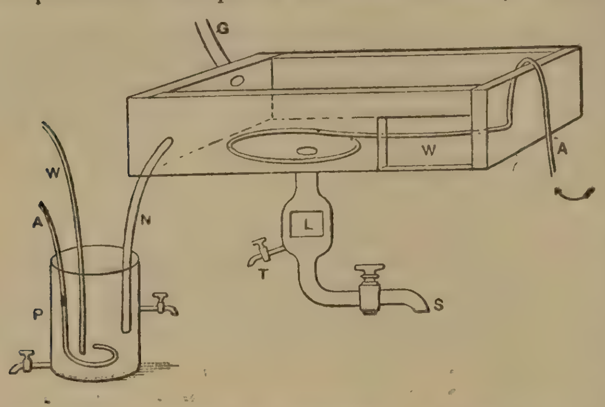


Fig. 3. — A, conduites d'air comprimé ; G, arrivée de la nitroglycérine ; N, conduite d'écoulement de la nitroglycérine au laveur P ; W, conduite d'eau ; L, regard ; T, robinet ; S, sortie des acides vers le séparateur secondaire ; W, glace ; P, cuve de lavage.

Le séparateur doit pouvoir être mis facilement en communication avec une cuve d'immersion semblable à celle que nous avons déjà décrite à propos du nitrateur. Enfin, il peut être également mis en communication avec la chambre de filtration et avec le séparateur secondaire. Un serpentin à air comprimé permet d'agiter vivement le liquide, dans le cas où un commencement de décomposition tendrait à élever la température ; cette température doit être, du reste, observée continuellement, au moyen d'un thermomètre dont le réservoir plonge dans la couche de nitroglycérine. Cette dernière tend toujours à gagner la surface du bain, sa densité étant 1,6 tandis que celle du mélange acide est 1,7. A ce moment, le mélange a la composition suivante :

Acide nitrique	11 p. 100.
Acide sulfurique	67 —
Eau	22 —

Lorsqu'il ne se passe rien d'anormal, et qu'on n'a pas eu besoin d'employer l'air comprimé — ce qui, bien entendu, aurait détruit l'équilibre des liquides — on peut alors faire écouler ce liquide acide dans le séparateur secondaire où il doit séjourner plusieurs jours, de façon à permettre la séparation des traces de nitroglycérine qui auraient pu rester dans le liquide à l'état d'émulsion.

Quant à la nitroglycérine, on la fait écouler dans un réservoir plus petit où elle est lavée à trois ou quatre reprises avec son propre volume d'eau contenant en dissolution 1 kil. 5 environ de carbonate de soude, de façon à neutraliser toute trace d'acide libre (*Fig.* 4). Ce lavage s'effectue par simple agitation au moyen d'un système de serpentins à air comprimé semblables à ceux que nous avons déjà décrits. Ce lavage préliminaire une fois terminé, la nitroglycérine est recueillie dans un seau en gutta-percha et versée dans la conduite qui doit l'amener à la chambre de filtration. D'autre part, les eaux de lavage sont envoyées dans un autre bâtiment et magasinées dans un grand réservoir où les globules de nitroglycérine se rassemblent à la longue.

Filtration et lavage. — La chambre de filtration doit être de dimensions beaucoup plus considérables que les précédentes, car il est toujours indispensable d'effectuer le lavage sur cinq ou six charges à la fois. A son arrivée dans ce bâtiment, la nitroglycérine coule dans un vaste réservoir en bois doublé de plomb intérieurement et muni d'un serpentin à air comprimé. Ce réservoir est à moitié rempli d'eau et, dès que la nitroglycérine y est introduite, on donne le vent pendant 10 à 15 minutes. On recommence cette opération à quatre ou cinq reprises, en remplaçant chaque fois l'eau de lavage par de l'eau pure. Le lavage une fois terminé, la nitroglycérine s'écoule dans un second bac dont la partie supérieure est au même niveau que le fond du précédent. Ce bac est recouvert d'une pièce de flanelle à travers laquelle le produit

Fig. 4. — W, cuve de lavage ; W. P., arrivée d'eau ; S, arrivée de la nitroglycérine venant du séparateur ; *a*, *b*, *c*, bacs de filtration ; b_2, seau en gutta-percha.

doit filtrer, abandonnant ainsi les matières solides, poussières, crasses, écumes, etc., qu'il contient toujours en plus ou moins grande quantité. Finalement, on laisse écouler, au moyen d'un robinet en vulcanite, la nitroglycérine dans des seaux en gutta-percha. C'est à ce moment qu'on doit prélever un échantillon du produit, et le porter au laboratoire où il est soumis à l'essai officiel. Si le produit ne satisfait pas à cet essai — et le cas est assez fréquent — la charge doit être lavée à nouveau pendant une heure, ou même davantage, suivant l'appréciation du chimiste. Dans le cas d'une charge dite *obstinée*, il vaut mieux laver un grand nombre de fois pendant peu de temps, et avec une faible quantité d'eau plutôt que de laver pendant une demi-heure avec une grande masse d'eau ; il faut également augmenter la pression de l'air comprimé, de façon à éliminer complètement les éthers nitriques qui se forment pendant la première opération. Comme il peut se trouver cinq ou six charges à la fois dans ce bâtiment, il est nécessaire d'avoir autant de jeux de laveurs disposés parallèlement, sans quoi une ou deux charges mauvaises pourraient arrêter complètement la fabrication.

Les principales causes qui peuvent empêcher la nitroglycérine de satisfaire aux conditions de l'essai légal, sont : l'impureté des acides, la nature des substances étrangères qu'ils contiennent, et la qualité de la glycérine. Une bonne glycérine doit répondre aux conditions suivantes :

1° Sa densité doit être au minimum 1.261 à 15° C.

2° Elle doit bien se nitrer.

3° La séparation doit s'effectuer très nettement dans l'espace de 30 minutes ; lorsque la nitroglycérine qu'elle a fournie a été coulée dans le bain de lavage et neutralisée au carbonate de soude, il ne doit se former aucun dépôt floconneux blanc qui indiquerait la présence d'acides gras.

4° Elle doit être exempte de chaux et de chlore, et ne contenir que des traces d'arsenic, d'acide sulfurique, etc.

5° Elle ne doit pas donner plus de 0,25 p. 100 de résidu (organique et inorganique) lorsqu'on l'évapore, sans ébullition, dans une capsule de platine à la température de 160° C.

6° Elle doit satisfaire à l'essai au nitrate d'argent.

7° Etendue de son propre volume d'eau, et traitée par un courant de peroxyde d'azote, elle ne doit pas laisser déposer d'acides gras.

Le dépôt floconneux blanc est un indice certain de la mauvaise qualité de la glycérine, et tout échantillon qui le donne dans l'essai au laboratoire doit être absolument rejeté, car il donnerait, à la séparation aussi bien qu'à la filtration, un trouble qu'on ne peut arriver à supprimer. Cette matière floconneuse atteint parfois une épaisseur de 5 à 6 centimètres à la surface du bain, et ne peut être éliminée par fitration. D'après M. Otto Hehner, ce dépôt serait constitué en partie par une émulsion de glycérine, et en partie par des acides gras, mais comme il n'existe aucune méthode satisfaisante qui permette d'éviter sa formation, le mieux est de n'employer que des glycérines suffisamment pures.

Une autre méthode que la nitration peut être très utile dans l'essai de la glycérine. Elle consiste à étendre l'échantillon d'eau distillée, et à traiter le liquide par un courant de peroxyde d'azote. Si l'échantillon contient de l'acide oléique, on obtiendra un précipité floconneux blanc d'acide élaïdique, moins soluble dans la glycérine que l'acide oléique primitif. Le peroxyde d'azote est aisément obtenu par décomposition du nitrate de plomb sec. (Voir Allen, *Commercial Analysis*, II, p. 301).

En quittant la chambre de filtration où elle a été lavée, filtrée et essayée, la nitroglycérine est recueillie dans des seaux en gutta-percha, et versée dans la conduite qui doit l'amener à la chambre de précipitation. Elle y reste au moins 24 heures, de façon que la petite quantité d'eau qu'elle contient puisse gagner la surface. Les réservoirs que l'on emploie dans ce but ont 1m20 à 1m50 de hauteur, et sont de forme conique. A la sortie de ces appareils, la nitroglycérine doit être absolument limpide ; sa coloration est jaune pâle. Elle est alors prête à être utilisée pour la fabrication de la dynamite, des gélatines explosives, et des poudres sans fumée, telles que la cordite, la balistite, etc.

Traitement des résidus acides. — Les acides mélangés qui ont été soutirés du premier séparateur, sont conduits au séparateur secondaire où ils abandonnent la petite quantité de nitroglycérine qu'ils contiennent encore. La composition du mélange acide, immédiatement après la nitration, est à peu près la suivante :

Acide sulfurique	67.2 p. 100
Acide nitrique................	11.05 »
Eau.........................	21.7 »

Densité : 1.7075 à 15 C°.

Ce mélange contient encore environ 2 p. 100 de peroxyde d'azote, et une quantité variable de nitroglycérine qui doit être éliminée à tout prix, car il est impossible de rejeter ou de

récupérer ces acides, tant qu'ils contiennent la moindre trace d'explosif. Les bacs dont on se sert dans cette épuration sont de forme circulaire et doublés en plomb. Ils sont munis, comme le nitrateur, de serpentins à eau froide, de serpentins à air comprimé, d'un regard, d'une cheminée d'appel, et de deux thermomètres. La partie inférieure de la cheminée est formée, sur une longueur de 30-35 centimètres, par un tube de verre de 8 à 10 centimètres de diamètre, ce qui permet de voir facilement la couleur des fumées qui se dégagent. Le premier thermomètre descend jusqu'au fond du bac ; le second ne plonge que de quelques centimètres dans le liquide.

La nitroglycérine se rassemble à la partie supérieure, et peut être recueillie au moyen d'un robinet placé à une hauteur convenable. Il est rare que la couche atteigne plus de 2 à 3 centimètres de hauteur. La nitroglycérine que l'on recueille de cette façon est envoyée à la chambre de filtration, et traitée en même temps qu'une autre charge. Quant aux acides, on les traite généralement dans un appareil de dénitration quelconque. Le bâtiment dans lequel s'effectue ce travail, présente encore plus de danger que tous les autres ; les moindres gouttelettes de nitroglycérine, en contact avec une masse considérable d'acide et d'eau, ont une grande tendance à s'échauffer ; la décomposition commence à se produire lorsqu'une goutte de nitroglycérine flotte en un point du liquide acide où la température s'élève graduellement ; elle se traduit d'abord par un dégagement de vapeurs nitreuses, puis par l'explosion subite de toute la masse. Le seul moyen d'éviter ce genre d'accident est de consulter à chaque instant la température indiquée par les thermomètres et d'examiner la coloration des vapeurs qui se dégagent. Si l'ouvrier observe une élévation de température ou l'apparition de fumées rouges, il doit faire fonctionner immédiatement les serpentins à eau froide et à air comprimé, de façon à bien mélanger toute la masse. En général, ces moyens suffisent pour déterminer l'abaissement de température et la disparition des vapeurs rouges. Les seules causes qui puissent déterminer une explosion dans ce bâtiment sont le manque d'attention de l'ouvrier ou la rupture du serpentin à eau ; dans ce dernier cas, en effet, l'eau arrivant en contact avec l'acide, détermine une élévation de température suffisante pour déterminer l'explosion. S'il en est encore temps, il faut alors fermer la conduite d'eau et ouvrir l'air en plein. Si, au contraire, l'explosion est imminente, il ne reste plus qu'à noyer la charge en la faisant écouler dans un bac d'immersion ; ce bac doit avoir environ 5^m30 de long sur 2^m de large et 1^m30 de profondeur. Toutefois, ce moyen ne doit être employé qu'à la dernière extrémité, car il est très difficile de recueillir ensuite la petite quantité de nitroglycérine qui se dépose au fond d'un réservoir de telles dimensions.

Pour l'essai chimique des nitroglycérines, nous renvoyons aux documents officiels contenus dans l'*Explosives Act* de 1875 ; ces documents ont été reproduits par Eissler dans son traité intitulé : *Modern Explosives*, p. 267.

Lorsqu'on apporte au laboratoire un échantillon de nitroglycérine provenant de la chambre de filtration, on doit examiner tout d'abord sa limpidité. Il est bon également de l'essayer avec une solution diluée de rouge Congo ou de méthylorange, pour voir s'il est acide. Si la réaction est nettement alcaline, on lave l'échantillon à plusieurs reprises par agitation avec de l'eau distillée. Les eaux de lavage (environ 400 cc.) sont placées dans un verre et additionnées d'une goutte de rouge Congo ou de méthylorange. L'addition de 2 ou 3 gouttes au plus d'acide chlorhydrique, doit donner une coloration bleue avec le Congo ou rose avec le méthylorange. Le but de cet essai préliminaire est de s'assurer que la nitroglycérine est exempte de soude ; sans quoi les résultats de l'essai ultérieur donneraient l'échantillon comme meilleur qu'il n'est en réalité.

Les deux points essentiels qu'il ne faut pas perdre de vue dans la préparation de la nitroglycérine sont : d'une part, la pureté de la glycérine mise en œuvre et, d'autre part, la pureté et la concentration des acides qu'on amène au nitrateur. En ce qui concerne la glycérine, il est absolument indispensable de l'analyser avec le plus grand soin, et de soumettre l'échantillon à un essai préliminaire de nitration. L'acide sulfurique doit être non seulement très concentré (96 p. 100 de SO^4H^2), mais encore aussi exempt que possible d'impuretés. Enfin, l'acide nitrique, qui est généralement préparé dans l'usine même, doit être également très concentré (97 p. 100 et au dessus). Cette concentration est facilement atteinte lorsqu'on fait usage des appareils de M. Oscar Guttmann. La proportion d'oxydes d'azote ne doit pas dépasser 1 pour cent ; celle des sulfates, chlorures, etc., doit être nulle. Toutefois, il est exagéré de prétendre que le succès de l'opération dépende, avant tout, de la concentration et de la pureté de l'acide nitrique. En fait, il dépend de tous les facteurs à la fois.

Marc MERLE.

Les Explosifs gélatineux

Par **M. P. Gerald Sanford**

(*The Journal of the American Chemical Society*, t. xv, n° 10, p. 552.)

Parmi les différentes formes d'explosifs, celle désignée par le nom de gélatine tient la première place, et tend de plus en plus à se substituer aux formes plus anciennes de dynamite. Les explosifs gélatineux principalement employés sont connus sous les noms de gélatine tonnante, de dynamite, gélatinée, et de gélignite. Ils sont formés par la variété de nitro-cellulose, connue sous le nom de coton à collodion (c'est-à-dire par la tétra-nitrocellulose et la penta-nitrocellulose ; la cellulose hexanitrée constitue le fulmi-coton), que l'on dissout dans de la nitroglycérine et que l'on additionne de différentes proportions de pulpe de bois, d'azotates, etc. La gélatine tonnante, brevetée en 1875 par Nobel, est une simple dissolution de coton à collodion dans de la nitroglycérine. Elle présente une substance semi-transparente et gélatineuse, légèrement élastique, d'une densité de 1.5 à 1.55°, et contient généralement quatre-vingt-douze à quatre-vingt-treize pour 100 de nitroglycérine, et sept à huit pour 100 de coton nitré. Le coton qui sert de matière première dans la fabrication de la nitro-cellulose doit être de bonne qualité.

Voici l'analyse d'un échantillon de nitro-cellulose qui a fourni une gélatine tonnante de très bonne qualité :

Coton soluble	99.118	pour 100.
Coton-poudre	0.642	—
Coton non nitré	0.240	—
Azote	11.640	—
Cendre	0.25	—

Le coton à collodion qui est un mélange de tétra et penta-nitrocellulose, est soluble dans l'éther-alcool, la nitroglycérine et l'acétone ; l'hexa-nitrocellulose ou coton-poudre n'est pas soluble dans les deux premiers dissolvants, mais elle se dissout dans l'acétone (1).

Il est donc très essentiel que la nitro-cellulose employée dans la fabrication de composés gélatinés soit aussi exempte que possible de coton-poudre ; sans cela, le produit fini contiendra des grumeaux de coton-poudre non dissous. La teneur en coton non nitré du produit doit aussi être très basse ; en fait, elle doit être notablement inférieure à un demi pour 100. Avant d'être employé, le coton-poudre doit être soumis à l'essai réglementaire par la chaleur. S'il ne soutient pas cet essai, on peut à peine s'attendre à ce que la gélatine finie le soutienne. Le coton-poudre qui convient le mieux à la fabrication de la gélatine tonnante, est celui qui a été réduit en une pulpe fine. S'il n'est pas suffisamment fin, il faut le passer par un tamis fait avec des fils de laiton fins. Cette opération n'est pas exempte de difficultés. Si le coton-poudre est quelque peu humide, il est tout à fait impossible de le tamiser.

La nitrocellulose doit contenir plus de 11 0/0 d'azote ; elle doit être exempte de sable et ne pas donner plus de 0.25 0/0 de cendre par la calcination. Le produit qu'on emballe généralement à l'état humide dans des caisses doublées de zinc, doit d'abord être séché. Il importe beaucoup que les matériaux employés dans la fabrication de la gélatine ne renferment plus une trace d'humidité. S'ils sont humides, la gélatine exsude ultérieurement, et devient dangereuse, en même temps qu'elle perd de sa force. Pour déterminer l'espace de temps pendant lequel un échantillon de coton-poudre doit être séché, on prélève une certaine quantité de produit sur plusieurs caisses, on mélange bien la prise, on en étend 1.000 grammes environ sur un papier, on pèse, et on fait sécher à 100° dans une étuve à vapeur. Au bout d'une heure, on pèse de nouveau, et on calcule l'humidité par la perte de poids. Le coton-poudre renferme généralement de 20 à 30 0/0 d'eau.

Après dessiccation dans le séchoir pendant 48 heures, on prélève de nouveau un échantillon, on le fait sécher à 100° à l'étuve à vapeur, et on détermine l'humidité. On procède ainsi, jusqu'à ce que la masse entière de coton-poudre soit entièrement sèche, c'est-à-dire ne renferme pas plus de 0,25 à 0,5 0/0 d'eau. A ce moment, elle est prête pour le tamisage. Pendant le transport du coton-poudre dans le local où sont disposés les tamis, et pendant l'opération elle-même, il faut que le produit soit autant que possible abrité contre l'humidité atmosphérique, le coton-poudre sec absorbant, à la température ordinaire, jusqu'à 2 0/0 d'humidié.

Le séchoir est d'ordinaire une construction en bois garnie à l'intérieur de planches, ou plutôt de cadres qui reçoivent des tiroirs. Ceux-ci sont munis de fonds en toile de fils de laiton ou de cuivre. On fait passer un courant d'air chaud à travers les tiroirs, qui contiennent une couche de coton-poudre d'environ deux pouces d'épaisseur. Pour chauffer l'air, on le fait

(1) La poudre sans fumée connue sous le nom de « cordite », renferme 37 0/0 de coton-poudre dissous dans 58 0/0 de nitroglycérine. Le coton-poudre est d'abord dissous dans l'acétone, et ensuite additionné de la quantité nécessaire de nitroglycérine.

passer sur des briques chaudes, ou sur des tuyaux contenant de l'eau chaude. Le coton placé dans les tiroirs doit être quelquefois retourné à la main, pour présenter à l'air chaud des surfaces nouvelles. Le séchoir lui-même peut être chauffé par un système de tuyaux à eau chaude. Mais, dans ce cas, ceux-ci doivent être recouverts de boiseries. Sous aucun prétexte, les tuyaux ne doivent rester à découvert, parce que, lors du maniement du coton-poudre, des particules très fines se répandent dans l'air et, en se déposant graduellement sur des surfaces chaudes, peuvent déterminer des explosions. C'est pour cette raison que le séchoir doit être balayé tous les jours avec le plus grand soin. Il est bon de couvrir le plancher de toile cirée ou de linoléum, et d'enjoindre aux ouvriers de porter des chaussures en drap. Il faut placer un thermomètre au milieu du séchoir, et un autre dans un des tiroirs pour marquer la température du courant d'air. La température du séchoir doit être maintenue à 40° C. Bien entendu, le local doit être convenablement aéré. Il est très utile de donner au séchoir des doubles parois, de façon à pouvoir remplir les interstices de cendre, et de couvrir de feutre le plafond, ce qui évite une perte de chaleur par radiation, et contribue au maintien d'une température uniforme.

Le coton-poudre sec ainsi obtenu, s'il n'est pas assez fin, doit être tamisé sur une toile de laiton, et placé dans des caisses étanches, doublées de zinc, ou dans des sacs en caoutchouc.

Les différents composés gélatinés — gélignite, dynamite gélatinée et gélatine tonnante — sont tous fabriqués de la même manière. Les produits désignés par le nom de dynamite gélatinée diffèrent de la gélatine tonnante, en ce qu'ils contiennent certaines proportions de pulpe de bois, d azotate de potasse, etc.

Voici l'analyse de quelques échantillons typiques de ces trois composés :

	Gélignite.	Dynamite gélatinée.	Gélatine tonnante.
Nitroglycérine	60.514	71.128	92.94
Nitrocellulose	4.888	7.632	7.06
Pulpe de bois	7.178	4.259	»
Azotate de potasse	27.420	16.720	»
Eau	»	0.261	»
	100.000	100.000	100.000

La gélignite et la dynamite gélatinée ne sont donc que de la gélatine tonnante additionnée de matériaux absorbants. Bien que la gélatine tonnante soit, à poids égal, plus puissante que les deux autres explosifs, sa fabrication présente quelques inconvénients. Il est notamment difficile d'obtenir un produit qui n'exsude pas, et qui présente le point de fusion voulu. De plus, il est assez cher, en raison de sa teneur élevée en coton nitré.

Pour préparer un des produits gélatinés, on place le coton-poudre sec et exactement pesé, dans un bac doublé de plomb, on ajoute la quantité nécessaire de nitroglycérine pure et sèche, et on remue le mélange en maintenant la température de 40 à 50°. La température ne doit pas descendre considérablement au-dessous de 40°; des températures plus élevées peuvent être nécessaires, lorsque le coton refuse de se dissoudre à 40°; mais, dans ce cas, il faut agir avec la plus grande circonspection. A la température de 40 à 45°, la nitroglycérine agit sur le coton-poudre en formant une gelée. Sans le concours de la chaleur, la gélatinisation est très imparfaite, et aux températures inférieures à 40°, elle ne se produit que très lentement. La température maxima est située aux environs de 50°. Il ne faut jamais dépasser cette limite, et même la température de 50° ne doit être admise que dans des circonstances exceptionnelles.

Le bac où se fait la gélatinisation est muni d'une enveloppe qui permet d'établir une circulation d'eau chaude. Une série de bacs, dont les enveloppes communiquent entre elles, est placée dans une construction en bois, de façon à ce que l'eau chaude puisse s'écouler d'un bac dans l'autre. L'eau doit être chauffée à 60°, si on a l'intention de gélatiniser à 45°, et à 80°, si l'on veut opérer la gélatinisation à 50°. Il est indispensable de s'arranger de façon à pouvoir arrêter du coup le courant d'eau chaude, et de faire entrer dans les manchons l'eau froide. Le meilleur moyen d'avoir de l'eau chaude à température constante consiste à placer sur une plate-forme haute de six ou de sept pieds, un réservoir à niveau constant que l'on chauffe à la vapeur. Un flotteur portant un thermomètre permet de régler la température.

Lorsque la gelée dans les bacs est devenue semi-transparente, et que le coton s'est dissous entièrement, le mélange doit être transféré dans un appareil malaxeur. Un appareil ordinaire pour pétrir le pain peut être employé avec avantage. Les parties de l'appareil qui se trouvent en contact avec le mélange, doivent être faites en métal à canon. Un appareil très approprié à cet usage est fourni par MM. Werner et Pfleiderer, de Londres. On peut aussi se servir de la machine M. C. Roberts. C'est cette dernière qui est employée dans les usines Nobel.

Si l'on veut fabriquer de la gélignite ou de la dynamite gélatinée, c'est dans cette phase de l'opération qu'il faut ajouter à la gélatine les proportions nécessaires de pulpe de bois et d'azotate de potasse, en remuant le mélange pendant au moins une demi-heure, de façon à avoir une masse homogène. Quand on ne peut plus distinguer dans celle-ci de parcelles de bois,

ni de particules d'azotate de potasse, on la place dans des caisses, et on la transporte dans le local réservé à la fabrication des cartouches.

Dans la fabrication de gélatine explosive avec le coton à collodion et la nitroglycérine, le concours de la chaleur est absolument nécessaire, à moins qu'on n'emploie, à côté de la nitroglycérine, un autre dissolvant tel que l'acétone, l'éther acétique, l'alcool méthylique ou éthylique. Ces liquides non seulement dissolvent la nitrocellulose à froid, mais rendent encore les composés gélatinés obtenus moins sensibles au choc, et réduisent la vitesse de l'explosion. Ils abaissent également la température de congélation de la nitroglycérine, et par conséquent aussi le point de congélation de la gélatine obtenue.

Pour fabriquer les cartouches, on se sert d'un appareil qui ressemble beaucoup à celui qui est employé pour préparer des saucisses. Il se compose d'une caisse conique contenant un arbre de transmission et une vis. En tournant, la vis pousse la gélatine vers le sommet du cône, d'où elle sort sous forme d'une corde continue. Il va de soi que l'ouverture correspond au diamètre des cartouches que l'on se propose de fabriquer. La corde de gélatine peut être coupée en portions de longueur voulue. On se sert pour cela d'un couteau en bois. L'appareil doit être fait en métal à canon ou en laiton.

Un appareil de ce genre peut convertir en cartouches 250 à 500 kilogrammes de gélatine par jour. Après avoir été coupée en tronçons d'environ trois pouces de longueur, la gélatine est enroulée dans du papier à cartouches, c'est-à-dire dans du papier imperméable. Les cartouches sont placées dans des boîtes en carton qui sont à leur tour emballées dans des caisses doublées de caoutchouc et fermées hermétiquement à l'aide de vis de laiton ou de clous de zinc. Avant de fermer la caisse, il faut retirer une cartouche pour la soumettre aux essais réglementaires (Explosives Act, 1875, Appendix, p. 6). L'essai à la liquéfaction a pour but de vérifier si la gélatine peut supporter une température relativement élevée sans fondre ou couler. On opère cet essai de la manière suivante :

On coupe dans la cartouche une portion de gélatine de longueur égale au diamètre du cylindre, de façon à avoir une coupe très nette, et on place le petit cylindre ainsi obtenu sur une surface plane, telle qu'une feuille de carton. Après l'avoir assujetti à l'aide d'une épingle, on l'expose pendant 144 heures consécutives à la température de 29 à 32°. Au bout de ce temps, le cylindre ne doit pas avoir diminué de plus de 1/4 de pouce de hauteur, et ses bords doivent rester droits. En outre, il ne doit pas y avoir des taches de nitroglycérine sur le papier.

L'essai à l'exsudation consiste à faire geler et dégeler la gélatine à trois reprises consécutives. Dans ces conditions, il ne doit pas y avoir exsudation de nitroglycérine.

Tous les matériaux employés dans la fabrication d'explosifs gélatineux doivent préalablement être analysés, le succès de la fabrication dépendant beaucoup de la pureté des matières premières (1).

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS GÉLATINEUX

La gélatine tonnante se compose généralement de 93 à 95 parties de nitroglycérine et de 5 à 7 parties de nitrocellulose, mais les proportions relatives des ingrédients ne correspondent pas toujours, dans les différents explosifs, à celles qui sont nécessaires pour la combustion totale, soit que la combustion incomplète engendre un volume plus considérable de gaz, soit que la rapidité de la décomposition et la loi d'expansion varient avec les conditions pratiques. L'addition des différentes substances à la gélatine tonnante a pour but de diminuer sa force en réduisant la proportion de nitroglycérine. Mais si cette addition est poussée trop loin, on perd évidemment les avantages dus à la présence de la nitroglycérine.

L'homogénéité et la stabilité du mélange ont la plus grande importance. Il est nécessaire que la nitroglycérine soit complètement absorbée par les substances auxquelles elle est mélangée, et qu'elle n'exsude pas ultérieurement sous l'action de l'humidité et de la chaleur. Il importe aussi que la nitroglycérine ne se trouve pas en excès, vu que, dans ces conditions, la force de l'explosif, au lieu d'augmenter, peut diminuer grâce à une différence dans le mode de propagation de l'onde explosive dans le liquide et le mélange. Vers son point de congélation, la nitroglycérine manifeste une tendance à se séparer de son absorbant, c'est-à-dire à exsuder. A l'état congelé, elle exige un détonateur plus puissant, mais elle est moins sensible au choc.

La densité de la gélatine tonnante est de 1.5, c'est-à-dire à peu près égale à celle de la nitroglycérine. Celle du coton-poudre (sec) est de 1.0. La gélatine tonnante brûle à l'air sans faire explosion, si elle est préalablement chauffée ; mais il ne faut pas s'y fier trop sous ce rapport. Elle peut être conservée à 70° sans subir de décomposition. Aux températures plus élevées, la nitroglycérine s'évapore partiellement. Chauffée lentement, elle détone à 204°.

---

(1) Pour les méthodes d'analyse, voir *Moniteur Scientifique*, Novembre 1892, p. 826.

mais si elle contient 10 0/0 de camphre, elle brûle sans détoner. Suivant M. Berthelot, la gélatine formée par 91.6 0/0 de nitroglycérine et 8.4 0/0 de nitrocellulose, — ces proportions correspondent à la combustion totale — produit par l'explosion 177 $CO^2 + 143\ H^2O + 8\ Az^2$.

Il attribue à la nitrocellulose la formule $CO^{24}\ H^{22}(AzO^3\ H)^9O^{11}$ et à la gélatine tonnante la formule 51 $C^3H^2(AzO^3H)^3 + C^{24}H^{22}(AzO^3H)\ O^{11}$.

La chaleur dégagée par l'explosion est de 19381 calories, ou de 1535 calories par kilogramme ; le volume des gaz (ramené à la température ordinaire) est de 8950 litres. Le rapport entre la valeur de la gélatine tonnante, et celle de la nitroglycérine est de 1.4 à 1.45, la dynamite au Kieselguhr étant prise pour 1.0. Des expériences faites sur des cylindres de plomb ont donné les valeurs relatives suivantes :

Dynamite......... 1.0 Gélatine tonnante.. 1.4 Nitroglycérine..... 1.4

Sur l'iodure d'azote

Par **M. Szuhay**

(*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, d'après *Berichte*).

L'auteur donne le détail de ses recherches personnelles sur l'iodure d'azote, ainsi que le résultat des expériences qu'il a réalisées, en mettant ce corps en présence de substances de natures diverses.

Le procédé de préparation qu'il a adopté consiste à ajouter un excès d'ammoniaque aqueux à une solution d'iodure de potassium, à peu près saturée d'iode. Le produit obtenu est lavé avec une solution de sulfate de soude à un pour cent, l'eau pure ayant pour objet de le décomposer en partie. En faisant entrer dans la réaction des quantités déterminées d'iode et d'iodure de potassium, et déterminant la teneur en iode de l'iodure d'azote obtenu, ainsi que celle contenue dans l'iodure d'ammonium et dans l'iodure de potassium qui sont entraînés par les eaux de lavage, on a trouvé que la moitié seulement de l'iode mis à réagir se trouvait utilisée pour la formation de l'iodure d'azote, l'autre moitié se transformant en iodure d'ammonium, en vertu des trois équations suivantes, entre lesquelles on doit choisir, pour déterminer les phases de la réaction :

$$3\ AzH^3 + 4I = 2(AzH^4)I + AzHI^2 \quad (1)$$
$$4\ AzH^3 + 6I = 3(AzH^4)I + AzI^3 \quad (2)$$
$$5\ AzH^3 + 6I = 3(AzH^4)I + AzH^3AzI^3 \quad (3)$$

On est arrivé à se prononcer entre ces formules, en décomposant l'iodure d'azote produit, au moyen d'une solution titrée d'acide sulfureux, et en déterminant la quantité de H^2SO^3 juste nécessaire pour la décomposition, puis dosant l'ammoniaque et l'iode contenus dans les produits. Finalement, l'équation (1) représenterait la vérité, et il apparaît que l'iodure d'azote préparé comme il vient d'être dit correspondrait à la formule $AzHI^2$.

L'auteur a imaginé de remplacer l'hydrogène de l'iodure d'azote $AzHI^2$, par un métal. Il a préparé un composé organique en faisant réagir sur $AzHI^2$, de l'oxyde d'argent, ou bien du nitrate d'argent en solution ammoniacale : il a assigné à ce composé la formule $AgAzI^2$. Il a pu aussi préparer des composés similaires dans lesquelles Ag a été remplacé par K ou Ba, mais le sel de plomb a été trouvé trop instable pour en pouvoir fixer exactement la composition. Le caractère acide de $AgHI^2$ ressort de sa comparaison avec l'azoïmide, corps possédant la même structure dans sa constitution.

Des recherches ultérieures ont montré, que si on ajoute de l'alcool à un mélange de 5 grammes d'iode et 2 grammes de chloramidure de mercure, celui-ci détonne avec violence, par suite de la formation de l'iodure d'azote. En présence d'un peu d'acide phénique, ce n'est pas de l'iodure d'azote qui se produit, mais de l'iodoforme. Si on remplace le phénol par de l'alcool amylique, du chloroforme, du sulfure de carbone, ou de la glycérine, il se dégage un gaz, mais il n'y a pas d'explosion avant 24 heures. S'il faut en croire Böttger, un mélange de 4 grammes du « précipité blanc » (AzH^2HgCl) et de 6 grammes d'iode, trituré dans une capsule de porcelaine avec 60 grammes d'alcool, fait explosion, au bout de 30 ou 45 minutes. Flückiger a trouvé que quatre atomes d'iode et trois molécules de « précipité blanc », mis en présence et mélangés, détonnent en très peu de temps, en fournissant Az, AzH^4Cl, AzH^3, $HgCl^2$, et HgI^2. L'iodure d'azote, quelle que soit sa source, fait explosion en se desséchant.

CHIMIE AGRICOLE

Sur le Dosage de la Potasse

Rapport du Dr **George F. Payne** d'Atlanta (Géorgie), Chimiste officiel de la province de Géorgie.

(*Chemical News*, Novembre 1892.)

Le mémoire suivant, rédigé sur la demande de la Société de chimie agronomique, par son rapporteur, pour l'année 1892, a pour but de rechercher si l'emploi du chlorure de sodium est indispensable dans la méthode Lindo-Gladding relative au dosage de la potasse.

Quatre échantillons furent préparés et numérotés 1, 2, 3 et 4 :

Le n° 1 était un sulfate de potasse riche.

Le n° 2 était un mélange de phosphate acide de potasse et de sulfate de potasse, sous la forme de kaïnite.

Le n° 3 était également un mélange de phosphate acide de potasse et de sulfate de potasse, sous forme de kaïnite, mais contenant 5 0/0 de sulfate double d'alumine et d'ammoniaque.

Le n° 4 était identique au précédent, mais on avait substitué au sulfate double d'alumine et d'ammoniaque 5 0/0 de silicate de soude soluble.

Chacune des substances qui composaient ces échantillons avait été broyée séparément et aussi finement que possible. Après passage au tamis fin, les substances furent mélangées intimement dans les proportions voulues et mises en tas. Sur chacun de ces tas, on fit en différents points quarante prises d'essai qui furent de nouveau mélangées intimement et constituèrent l'échantillon moyen. Les échantillons furent placés dans des flacons munis de bouchons en liège choisis avec le plus grand soin. Ces bouchons, enduits de paraffine, furent choisis assez longs, de façon à faciliter le bouchage et le débouchage, tout en maintenant une étanchéité parfaite. Les échantillons furent adressés à un certain nombre de chimistes, avec la recommandation d'effectuer l'analyse aussitôt après réception, afin d'écarter autant que possible les causes d'erreurs qui auraient pu résulter d'une modification dans la teneur en eau, modification presque impossible à éviter malgré un bouchage parfait.

Chaque chimiste fut également requis d'effectuer les analyses d'après les méthodes employées habituellement dans son laboratoire. Chaque dosage devait être fait en double, avec et sans chlorure de sodium, les deux analyses étant conduites simultanément et dans des conditions aussi identiques que possible.

Vingt-deux chimistes prirent part à l'expérience, et les résultats qu'ils ont fournis sont contenus dans le tableau (Voir p. 222.)

NOTES DES CORRESPONDANTS.

Norman ROBINSON, Floride. — En ce qui concerne l'addition de chlorure de sodium, j'ai depuis longtemps abandonné cette méthode, dans le travail courant du laboratoire. L'emploi de chlorure de sodium nécessite du reste une dépense supplémentaire de chlorure de platine, qu'il est toujours préférable d'éviter.

F. S. SHIVER, Caroline du Sud. — Le dosage indiqué dans la ligne (*a*) a été effectué en modifiant comme il suit la méthode Lindo-Gladding : — « Après addition de chlorure de platine, la solution est évaporée à sec au bain-marie en évitant de porter le liquide à l'ébullition. On ajoute alors un peu d'eau, environ 1 cc. dans le cas des superphosphates, 2 cc. dans le cas des chlorures, des sulfates et de la kaïnite. Pour chaque volume d'eau introduit, on verse ensuite cinq volumes d'alcool à 95 0/0 ; on mélange le tout bien intimement, et on laisse reposer pendant une heure. On filtre, et on lave le précipité d'après la méthode ordinaire, avec de l'alcool à 80 0/0 et une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. »

Quant aux résultats mentionnés dans la ligne (*b*), ils ont été obtenus en suivant rigoureusement la méthode officielle.

Th. L. BLALOCK, Caroline du Nord. — Les résultats mentionnés aux lignes (*a*) et (*b*) ont été obtenus en évaporant la solution jusqu'à ce que la cristallisation se produise par simple refroidissement. Dans l'expérience (*c*), la solution a été évaporée à sec, et le résidu humecté avec un peu d'eau.

W. S. SWEETSER, Pensylvanie. — J'ai remarqué que lorsqu'on emploie le chlorure de sodium, il faut multiplier les lavages, pour obtenir des résultats concordants.

H. B. MAC DONNELL, Maryland. — Il est évident que l'emploi du chlorure de sodium est absolument inutile.

Elwin WALLER, New-York. — Dans un même échantillon, les résultats obtenus peuvent différer les uns des autres à cause de la teneur en eau qui, avec le temps, peut varier très-

Dosage de la potasse par la méthode Lindo-Gladding avec et sans chlorure de sodium

Noms des chimistes	Echantillon N° 1		Echantillon N° 2		Echantillon N° 3		Echantillon N° 4	
	Avec Na Cl.	Sans Na Cl.	Avec Na Cl.	Sans Na Cl.	Avec Na Cl.	Sans Na Cl.	Avec Na Cl.	Sans Na Cl.
(laboratoires officiels)								
Norman Robinson, chimiste du gouvernement, Tallahassee, Floride	48,83	48,70	1,58	1,59	1,47	1,46	1,40	1,41
F. S. Shiver (préparateur), chimiste du gouvernement, Fort Hill, Caroline du Sud (*a*)	49,05	49,13	1,45	1,44	1,40	1,39	1,40	1,44
F. S. Shiver (préparateur), chimiste du gouvernement. Fort Hill, Caroline du Sud (*b*)	49,00	—	1,45	—	1,40	—	1,32	—
P. L. Hutchinson (préparateur), chimiste du gouvernement, Atlanta, Géorgie	49,05	49,15	1,50	1,48	1,51	1,40	1,48	1,40
J. F. Wilkinson (préparateur), chimiste du gouvernement, Atlanta, Géorgie	49,13	49,12	1,50	1,52	1,47	1,42	1,36	1,34
F. B. Carpentier, laboratoire de recherches, Raleigh, Caroline du Nord	48,94	—	1,61	—	1,48	—	1,56	—
Thomas L. Blalock, laboratoire de recherches, Raleigh Caroline du Nord (*a*)	48,76	48,76	1,63	1.63	1,48	1,46	1,48	1,47
Thomas L. Blalock, laboratoire de recherches, Raleigh Caroline du Nord (*b*)	48,96	49,10	—	—	—	—	—	—
Thomas L. Blalock, laboratoire de recherches, Raleigh Caroline du Nord (*c*)	48,90	48,91	1,59	1 58	1,51	1,48	1,46	1,45
Louis A. Voorhees, laboratoire de recherches, New-Brunswick, New Jersey	49,23	49,19	1,49	1,46	1,35	1,36	1,36	1.37
Louis A. Voorhees, laboratoire de recherches, New-Brunswick, New Jersey	49;27	49,29	1,51	1,52	1,38	1,42	1,36	1,37
Charles S. Cathcart, Ecole agronomique, New-Brunswick, New Jersey	49,31	49,34	1,52	1,46	1,43	1,45	1,35	1,33
E. H. Farrington, laboratoire de recherches, Champaign, Illinois	49,29	49,00	1,77	1,64	1,77	1,66	1,62	1,51
Thomas L. Watson, laboratoire de recherches, Blacksburg, Virginia, (préparateur)	49,19	48,95	1,55	1,58	1,41	1,42	1,41	1,36
R. C. Kedzie, Ecole agronomique, P. O. Michigan	48,75	48,69	1,55	1,53	1,54	1,51	1,67	1,65
Rudolf de Roode, laboratoire de recherches, Morgantown, West Virginia	48,96	48,96	1,52	1,55	1,42	1,42	1,37	1,39
Rudolf de Roode, laboratoire de recherches, Morgantown, West Virginia	49,04	49,04	1,57	1.53	1,48	1,46	1,39	1,37
C. B. Collingwood, laboratoire de recherches, Tucson, Arizona	48,62	48,38	1 51	1,47	—	—	—	—
Henry E. Curtis, laboratoire de recherches, Lexinton, Kentucky	49,00	48,91	1,45	1,46	1,43	1,40	1,39	1,37
W. S. Sweetser, laboratoire de recherches, Ecole du gouvernement, P. O. Pensylvanie	49,26	49,28	1,69	1,57	1,58	1,53	1,45	1,43
W. S. Sweetser, laboratoire de recherches, Ecole du gouvernement, P. O. Pensylvanie	49.30	49,29	1,62	1,57	1,51	1,51	1,45	1,40
H. B. Mc Donnell, chimiste du gouvernement, College Park, P. O. Maryland	48,47	48,69	1,65	1,61	1,58	1,55	1,48	1,45
W. D. Bigelow, ministère de l'agriculture, Washington, D. C.	48,56	48,31	1,49	1,53	1,57	1,37	1.47	1,42
Moyenne	48,994	48,961	1,554	1,538	1,484	1,456	1,439	1,417
Différence	—	0,033	—	0,016	—	0,028	—	0,022
(laboratoires non officiels)								
Shepard (laboratoire particulier), Charleston, Caroline du Sud	49,38	49,80	1,87	1,91	1,75	1,74	1,66	1,55
Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, New-York	49,67	49,17	1,60	1,46	1,61	1,53	1,59	[illegible]
Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, New-York	49,89	48,71	1,62	1,52	1,56	1,52	—	1,53
Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, New-York	—	48,21	—	—	—	—	—	—
Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, New-York	—	48,69	—	—	—	—	—	—
H. T. Vulte, préparateur d'Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, N.-Y.	48,88	48,54	1,66	1,58	1,58	1,53	1,58	1,52
B. C. Hinman, préparateur d'Elwyn Waller, Ecole des Mines, Columbia College, N.-Y.	—	48,99	—	1.51	1,67	1,40	1,41	1,40
F. S. Hyde, élève de l'Ecole des Mines, Columbia College, New-York	49,43	49,47	1,35	1,42	—	—	—	—
Moyenne	49,550	48,948	1,620	1,566	1,634	1,544	1,360	1,518
Différence	—	0,602	—	0,054	—	0,090	—	0,042
Moyenne totale	49,093	48,957	1,566	1,545	1,513	1,474	1,458	1,438
Différence	—	0,136	—	0,021	—	0,039	—	0.020

sensiblement dans un seul et même produit. Mais la conclusion que je crois pouvoir tirer de mes propres expériences, c'est que, sans chlorure de sodium, la méthode au chloroplatinate donne des chiffres plus faibles ; de plus, les résultats n'offrent pas une grande régularité. La note du Bulletin, relative à la méthode Lindo-Gladding, ne me semble pas donner de renseignements assez précis sur la quantité d'oxalate d'ammoniaque à employer. Il y est dit d'ajouter *un peu* de ce sel ; mais je trouve que, pour séparer complètement la chaux, 10 gr. de substance exigent au moins 50 cc. de solution d'oxalate à 40 gr. par litre.

J'ai analysé par les mêmes méthodes un sel de potassium contenant théoriquement 9,90 p. 100 de potasse. J'ai obtenu :

avec Na Cl.............. 9,816
sans Na Cl.............. 9,836

résultats qui, pratiquement, ne présentent aucune différence.

H. J. Wheeler, Kingston. — Il est très-heureux que vous ayiez pris à tâche d'élucider le point en question ; les résultats obtenus jusqu'ici montrent tout le bénéfice qu'on est en droit d'attendre d'une telle expérience.

W. J. Williams, Wilmington.— J'ai eu maintes fois l'occasion d'employer les deux méthodes. J'ai pu remarquer que, lorsqu'on traite le sel de potasse par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et qu'on chauffe ensuite au rouge blanc de façon à éliminer toute trace d'acide libre, l'addition de chlorure de sodium ne détermine dans les résultats que des différences peu sensibles, analogues à celles dont toutes les méthodes d'analyse sont susceptibles. Je crois donc que l'emploi du chlorure de sodium n'est d'aucune nécessité.

En 1885, le Dr Gladding avait présenté à l'Association les résultats qu'il avait obtenus par l'analyse du sulfate de potasse chimiquement pur. Trois déterminations, sans emploi de chlorure de sodium, lui donnèrent respectivement 100,95.102,81 et 101,45 p. 100 de sulfate de potasse. Trois autres déterminations, faites sur le même sel, mais avec addition de chlorure de sodium, lui donnèrent 100,01, 100,16 et 99,95 de sulfate de potasse. L'inexactitude des premiers résultats provenait, d'après lui, de ce fait qu'il reste toujours une certaine quantité d'acide sulfurique libre, lorsqu'on n'ajoute pas de chlorure de sodium.

Des deux cent neuf résultats obtenus par vingt-deux chimistes, il ressort clairement que l'emploi du chlorure de sodium est inutile. Au lieu de précipiter avec le chloroplatinate des corps étrangers à la potasse, et par conséquent d'obtenir des résultats trop forts, il se trouve au contraire que les chiffres obtenus sont plus faibles, lorsqu'on néglige d'employer le chlorure de sodium. Ces différences, qui du reste sont assez faibles, se rencontrent dans la majeure partie des analyses, et il était facile de les prévoir, étant donné la difficulté que l'on éprouve à éliminer par lavage la totalité du sel de sodium.

Contrairement aux prévisions du Dr Gladding, les deux tiers environ des chimistes qui prirent part à l'expérience obtinrent, par l'emploi du chlorure de sodium, des résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus sans l'addition de ce sel. Dans les trois quarts environ des expériences, la différence entre les chiffres fournis par l'une et l'autre méthode n'excède pas 0,1 p. 100 et dans la moitié de ces déterminations, la différence est inférieure à 0,083 p. 100.

A propos de cette question, nous croyons devoir citer le passage suivant, extrait d'une lettre adressée le 29 juillet 1892 par le Syndicat allemand des alcalis :

« Jusqu'ici, l'Association des Stations expérimentales de l'Empire d'Allemagne n'a encore adopté d'une façon officielle aucune méthode pour le dosage de la potasse. La méthode de Stassfurt n'est employée que dans un petit nombre de nos laboratoires et, en général, nous laissons nos chimistes libres de choisir et d'employer la méthode qu'ils trouvent le plus à leur convenance. Nous avons cependant adressé une requête à l'Association des laboratoires agronomiques, en vue de réglementer cette question d'une façon uniforme. Le conseiller privé Maerker, qui est aussi président de la commission des engrais, proposera, à la prochaine assemblée du mois de septembre, d'entreprendre l'étude complète des méthodes de Stassfurt et, s'il y a lieu, de recommander leur introduction dans tous les laboratoires de l'Association. »

On trouvera plus loin la description des méthodes employées aux mines d'Anhalt, à Stassfurt. Ce travail, qui nous a été communiqué par le chimiste en chef, le Dr Zimmerman, est accompagné de quelques observations critiques sur les autres méthodes. Ses expériences, qui lui ont donné d'excellents résultats par l'emploi de la méthode de Stassfurt, montrent au contraire qu'il n'était pas très-familiarisé avec la méthode de Lindo-Gladding. Les dosages qu'il a effectués d'après cette dernière méthode accusent en effet des écarts supérieurs à 1 p. 100. Ces résultats ne doivent cependant infirmer en rien la valeur de la méthode elle-même, puisqu'elle fournit chaque jour à un grand nombre de chimistes américains des résultats tout aussi concordants que ceux obtenus par le Dr Zimmerman avec la méthode de Stassfurt.

Notre seul désir est d'entrer en possession de méthodes à la fois exactes et rapides et, dans ce but, nous ne manquerons jamais de prendre notre bien où nous le trouverons. Nous sou-

mettons aujourd'hui à l'Association la méthode de Stassfurt, avec l'espoir qu'elle sera expérimentée et étudiée à fond par notre prochain rapporteur sur le dosage de la potasse.

Si l'expérience montre que cette méthode est aussi exacte que celle de Lindo-Gladding, et qu'elle est plus expéditive, nous serons les premiers à lui accorder notre confiance.

Le journal *The Chemical News* de Londres (vol. LXV, pp. 22, 32) a publié, sous la signature de MM. Gooch et Hart, un intéressant article sur une méthode spectroscopique de détermination du potassium.

Il y a, dans le dosage de la potasse, un point capital auquel les industriels ne semblent pas attacher assez d'importance: il s'agit du mélange des matières premières. L'analyse des sels de potasse qui n'ont subi aucune manipulation présente, pour le chimie beaucoup moins de difficultés, que l'essai d'une substance renfermant un certain nombre de matières fertilisantes mélangées.

Lorsqu'on mélange, comme cela se fait en général, cinquante livres (18 kilogrammes environ) de chlorure de potassium brut avec une tonne d'engrais, il est à peu près impossible d'obtenir un échantillon moyen bien homogène. Les pesées ou mesures de ces substances se font en général très grossièrement.

Certains industriels sont même portés à croire que des matières aussi mal mélangées fournissent un mélange parfaitement homogène, une fois qu'elles ont été désagrégées par l'acide sulfurique. Il est évident que si l'on prépare une solution au moyen d'un engrais quelconque, tous les dosages effectués sur cette même solution auront quelque chance d'être concordants; mais si l'on fait un certain nombre de prises d'essai dans la masse de l'échantillon supposé moyen, et si l'on analyse chacune d'elles séparément, les résultats ne concorderont plus. Les industriels pensent que les matières mélangées à l'état humide doivent donner de bons résultats comme homogénéité. Malheureusement, les matières premières sont pesées séparément pour chaque tonne d'engrais et, dans l'Amérique du Sud, les nègres employés à ce travail se servent parfois de briques pour faire leurs pesées. Il n'est donc pas étonnant de constater des différences sensibles dans la composition de chaque tonne; il est même étrange que ces différences ne soient pas plus considérables. Pour rendre le fait plus frappant, nous donnons ici les résultats de quatorze analyses effectuées sur des produits préparés d'après la même formule, et que l'on donnait comme identiques. Les échantillons ont été pris dans différents lots de fabrication d'une usine fonctionnant très-régulièrement. Ces échantillons montrent que le mélange est absolument imparfait. La cause en est-elle aux pesées trop grossières ou bien à une manipulation défectueuse? C'est là un point qu'il est difficile d'élucider, surtout au moyen de faibles quantités d'échantillons.

Nous appelons également l'attention sur les différences que présentent les teneurs en humidité, acide phosphorique insoluble et ammoniaque. Les écarts sont de 8,30 p. 100 pour l'humidité, 4,13 p. 100 pour l'acide phosphorique insoluble, 0,77 p. 100 pour l'ammoniaque et 0,95 p. 100 pour la potasse.

Humidité	P^2O^5 insoluble	P^2O^5 utilisable	Ammoniaque	Potasse
14,95	2,33	9,95	2,37	2,16
15,00	2.24	10,30	2,29	2,19
13,50	4,22	9,34	2,26	2,03
16,85	1,60	10,17	2,33	2,24
16,55	2,49	9,41	2,29	2,12
16,60	2,43	9.21	2,25	2,20
16,55	2,62	9,41	2,12	1,70
16.25	2,36	9,79	2,00	1,80
17,75	1,00	10,90	1,93	1,60
18,85	0,41	9,82	2,33	2,33
19.45	0,26	10,11	2,53	2,30
21,80	0.09	9,76	2,44	2,55
19,05	0,90	9,46	2,50	2,35
18,10	0,64	10 11	2,70	2,45

Description et critique des différentes méthodes de dosage de la potasse.

Méthodes de dosage employées aux mines d'Anhalt.

1° Pour déterminer la potasse seule dans la carnallite, la kaïnite et la sylvite, on prélève sur l'échantillon bien mélangé 100 gr. de substance que l'on place dans une fiole jaugée de 1000 cc. On dissout au moyen de 5 à 600 cc. d'eau bouillante acidulée avec 10 cc. d'acide chlorhydrique. L'emploi d'acide chlorhydrique a pour but de faire entrer en dissolution la polyhalite qui pourrait se trouver dans l'échantillon; cette substance est en effet difficilement soluble dans l'eau pure. Après dissolution et refroidissement, on remplit la fiole jusqu'au

trait de jauge ; puis, après avoir bien mélangé le liquide par agitation, on le verse sur un filtre bien sec. On prélève alors, au moyen d'une pipette, 100 cc. du liquide filtré que l'on verse dans une fiole de 500 cc. On ajoute 2 à 300 cc. d'eau, on porte à l'ébullition, et on précipite l'acide sulfurique au moyen d'une solution de chlorure de baryum contenant 104 gr. de sel sec par litre (solution normale). Le volume du précipité est calculé d'après la quantité de chlorure de baryum employée, et d'après le poids spécifique du sulfate de baryte. Après refroidissement, on complète le volume de telle sorte que *la partie liquide du mélange* occupe exactement 500 cc. On agite pour bien mélanger le tout, et on verse de nouveau sur un filtre bien sec. On prélève 50 cc. du liquide filtré, correspondant à 1 gr. de substance, et on évapore au bain-marie, après avoir ajouté une quantité suffisante de chlorure de platine. Le précipité de chloroplatinate de potassium est filtré, lavé avec de l'alcool à 90 p. 100 et pesé après dessiccation à 120°.

2° Lorsqu'on désire déterminer séparément la quantité de potasse qui se trouve sous forme de sulfate et sous forme de chlorure, comme par exemple dans la kaïnite et dans le sulfate de potasse, ou bien encore, lorsqu'on veut déterminer si le sulfate de potasse se trouve combiné à une quantité proportionnelle de chlorure de magnésium, comme dans la kaïnite, ou à une certaine quantité de sulfate de magnésie, comme dans la schœnite, il devient nécessaire, outre la potasse, de doser séparément le chlore, l'acide sulfurique, la chaux, la magnésie, les alcalis, l'eau et le résidu insoluble dans l'eau. Dans ce but, on dissout 100 gr. de l'échantillon, on filtre la solution, et, après lavage complet du filtre, la solution est amenée à un litre. On prélève une portion du liquide pour le dosage de l'acide sulfurique par précipitation avec le chlorure de baryum ; une autre portion servira à déterminer la chaux et la magnésie. Pour le dosage des chlorures alcalins, on prélève 100 cc. de la solution, correspondant à 10 gr. de substance ; on acidule au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et, après avoir porté le liquide à l'ébullition, on précipite la totalité de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, en ayant soin de n'employer que juste la quantité nécessaire de réactif pour effectuer une précipitation complète ; 50 cc. de la solution filtrée, correspondant à 1 gr. de substance, sont évaporés à sec pour chasser l'acide chlorhydrique libre. Le chlorure de magnésium est décomposé, en chauffant le résidu sec avec de l'acide oxalique ou de l'oxyde de mercure. Après calcination, le résidu est humecté avec un peu de carbonate d'ammoniaque, afin de transformer en carbonate la chaux qui aurait pu se former.

Les chlorures alcalins, qui sont libres maintenant de chaux et de magnésie, sont pesés, et le chlorure de potassium est dosé à l'état de chloroplatinate. Si l'on retranche du poids total des chlorures le poids du chlorure de potassium, on obtient facilement le poids du chlorure de sodium qui se trouvait dans le mélange.

Pour doser l'eau, il suffit de calciner 5 gr. de la substance. La perte de poids donne le résultat cherché. Après calcination, on reprend la masse par l'eau, de façon à déterminer la quantité de chlorure de magnésium qui aurait pu être décomposée pendant l'opération. Dans ce but, il suffit de faire un simple titrage volumétrique du chlore. La différence de teneur en chlore avant et après calcination doit être retranchée de la perte de poids précédemment déterminée. Bien entendu, il faut tenir compte de la formule de transformation du chlorure de magnésium en magnésie.

Voici comment on doit conduire le calcul de l'analyse :

De la totalité d'acide sulfurique, on retranche la quantité de cet acide qui est combinée avec la chaux sous forme de sulfate de chaux. Le reste de l'acide sulfurique est divisé en deux parties égales dans le but de calculer les teneurs en sulfate de potasse et en sulfate de magnésie, ces deux sels se trouvant en proportions moléculaires égales dans la kaïnite et la schœnite. S'il reste un excès de potasse non combinée à l'acide sulfurique, cette potasse doit être considérée comme combinée au chlore sous forme de chlorure de potassium dans la substance primitive. De même, un excès de magnésie non combinée à l'acide sulfurique doit être compté comme chlorure de magnésium.

Le résultat de ce calcul montrera quelle est la proportion de potasse qui se trouve sous forme de kaïnite ($K^2 SO^4$, $Mg SO^4$, $MgCl^2$, $6H^2O$), et quelle est la proportion de cet alcali qui se trouve sous forme de schœnite ($K^2 SO^4$, $Mg SO^4$, $6 H^2O$) et de chlorure de potassium.

Le sodium est toujours compté comme chlorure de sodium.

3° Après avoir pesé le chloroplatinate de potassium, on en déduit la potasse, le chlorure de potassium et le sulfate de potassium, en se servant respectivement des facteurs 0,1928, 0,3056 et 0,3566. Le poids atomique du platine est pris égal à 197,18.

4° Les méthodes qui ont été décrites aux paragraphes 1 et 2 et qui sont d'un emploi courant dans l'industrie de la potasse à Stassfurt, sont connues sous les noms de *méthode par précipitation* et *méthode à l'acide oxalique*. Elles donnent des résultats presque identiques. La

première de ces méthodes jouit toutefois d'une grande préférence, à cause de sa plus grande simplicité, lorsqu'il s'agit simplement de doser la potasse seule.

La méthode de Finkner donne également des résultats qui concordent très bien avec ceux obtenus par les méthodes ordinaires. Cette méthode consiste à évaporer la solution du sel de potasse avec une quantité suffisante de chlorure de platine, sans éliminer au préalable l'acide sulfurique. On réduit ensuite le chloroplatinate de potassium,et on pèse le platine métallique.

Voici les résultats comparatifs de quelques analyses effectuées sur la demande d'industriels. L'échantillon analysé a été prélevé sur 4347 tonnes de carnallite.

	KCl
Méthode par précipitation	22,02 p. 100
Méthode à l'acide oxalique	22,03 »
Méthode de Finkner	22,01 »

Dans un autre essai relatif à un échantillon prélevé sur 3779 tonnes de carnallite, les résultats ont été les suivants :

	KCl
Méthode par précipitation	17,88 p. 100
Méthode à l'acide oxalique	17,88 »

Enfin, une troisième expérience, portant sur 4871 tonnes de carnallite, a donné comme résultats :

	KCl
Méthode par précipitation	18.44 p. 100
Méthode à l'acide oxalique	18,38 »

5° Il existe encore une autre méthode de dosage de la potasse, qui est employée dans un grand nombre de stations agronomiques, et notamment à la station agronomique de Hohenheim, dans le Wurtemberg. Cette méthode consiste à précipiter l'acide sulfurique et les terres alcalines au moyen de la baryte et du carbonate d'ammoniaque, puis à précipiter la potasse par le chlorure de platine. L'expérience que nous avons faite nous-même de cette méthode nous a montré qu'elle était défectueuse, et qu'elle fournit toujours des résultats trop faibles. Cette imperfection s'explique aisément par le fait qu'il est impossible de précipiter l'acide sulfurique, sans précipiter en même temps une certaine proportion de potasse, à moins que l'on n'opère en solution acide.

6° Lorsqu'on désire ne doser que la potasse, il est absolument superflu d'effectuer une séparation des terres alcalines, par cette raison que le chlorure double de platine et de calcium, ainsi que le chlorure double de platine et de magnésium, sont encore plus solubles dans l'alcool à 90 p. 100 que le chloroplatinate de sodium lui même.

3° Il existe enfin une méthode de dosage, connue sous le nom de méthode Lindo-Gladding, et qui a été recommandée par la Société de chimie agricole des Etats-Unis ; elle a été introduite chez nous par le Dr B. von Herff, de Washington. J'ai soumis cette méthode à de nombreux essais dans mon laboratoire. Les résultats qu'elle fournit ne concordent pas avec ceux que j'obtiens par nos méthodes ordinaires et, de plus, ces mêmes résultats ne concordent pas entre eux, si l'on répète l'analyse sur le même echantillon. Enfin, cette méthode est beaucoup plus délicate et conduit fatalement à des erreurs qu'il est facile d'éviter avec la méthode par précipitation : Voici les résultats que j'ai obtenus sur un échantillon moyen.

	Méthode de Stassfurt KOH		Méthode Lindo-Gladding. KOH
1	12,92 p. 100	1	13,47 p. 100
2	12,97 »	2	12,39 »
3	12,94 »	3	13,29 »

De même, un échantillon de sulfate de potasse, que j'ai analysé à plusieurs reprises d'après la méthode par précipitation, m'avait donné 52,7 p. 100 de potasse. Le même échantillon, analysé d'après la méthode Lindo-Gladding, m'a donné successivement 53,40, 53,03 et 53,61 p. 100. Ces chiffres, à notre avis, montrent suffisamment le peu de régularité de la méthode.

Marc Merle.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 Janvier 1894. — Deux candidats briguent la vice-présidence : M. Chatin et M. Marey.

Il n'a pas fallu moins de trois tours de scrutin.

Au premier tour, M. Chatin croit tenir la victoire, avec 26 voix contre 20, accordées à son concurrent, et 10 à M. Friedel. On passe à un second, puis à un troisième tour : M Chatin garde ses 26 fidèles, tandis que M. Marey, qui par hasard n'était pas en Italie, l'emporte définitivement, avec 29 voix. Dans l'intervalle des scrutins, M. Marey, candidat de la Comtesse, faisait donner les réserves et la vieille garde, pour amener la défection de la petite phalange qui s'était comptée sur le nom de M Friedel et l'enrôler sous sa bannière. Cette volte-face opérée sans aucune espèce de difficulté, lui a assuré le succès final.

Le triomphe de la chronophotographie serait de nous donner un instantané de M. Marey, professeur au Collège de France, *faisant son cours*.

MM. Fizeau et Daubrée sont nommés membres de la Commission administrative pour l'année 1894.

M. De Lacaze-Duthiers, président sortant, fait connaître l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie, et les changements survenus parmi les Membres et les Correspondants pendant l'année 1893.

Impression des Recueils — *Volumes publiés.* — Comptes rendus (Tome CXIV, 1er semestre 1892) (Tome CXV, 2e semestre 1892) ont paru avec leurs tables.

Les numéros de l'année 1893 ont été mis en distribution avec la régularité habituelle

Mémoires présentés. — Un mémoire de M. G. Kœnigs, intitulé : *Mémoire sur les lignes géodésiques.* (Savants étrangers, t. XXXI, n° 6).

Changements survenus parmi les Membres, depuis le 1er janvier 1893.

Membres décédés. — *Section de Géographie et Navigation.* — M. Paris, décédé le 8 avril.

Section d'Economie rurale. — M. Chambrelent, décédé le 13 novembre.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Charcot, décédé le 16 août.

Membres élus. — *Section d'Astronomie.* — M. Callandreau le 20 février, en remplacement de M. Mouchez, décédé

Section de Géographie et Navigation. — M. Bassot, le 23 janvier, en remplacement de M. Jurien de la Gravière, décédé.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Potain, le 30 octobre, en remplacement de M. Charcot, décédé.

Membres à remplacer. — *Section de Géographie et Navigation.* — M. Paris.

Section d'Economie rurale. — M. Chambrelent.

Changements survenus parmi les Associés étrangers depuis le 1er janvier 1893.

Décédés. — M. de Candolle, décédé le 4 avril ; M. Kummer, décédé le 14 mai.

Membres élus. — Lister (Sir John), à Londres, le 6 mars en remplacement de Richard Owen, décédé.

M. le Baron de Nordenskiold, à Stockholm, le 12 juin, en remplacement de M. de Candolle, décédé.

Membre à remplacer. — M. Kummer.

Changements survenus parmi les correspondants.

Correspondants décédés. — *Section de Mécanique.* — M. Colladon, à Gênes, décédé le 3 juin.

Section d'Astronomie. — M. R. Wolf, à Zurich, décédé le 6 décembre.

Section de Minéralogie. — M. Kokscharow, à Saint-Pétersbourg, décédé le 2 janvier.

Section d'Economie rurale. — M. de Gasparin, à Orange, décédé le 8 mai.

Correspondants élus. — *Section de Mécanique.* — M. Vallier, à Lorient, le 30 janvier, en remplacement de M. de Caligny, décédé ; M. Riggenback à Otten (Suisse), le 4 décembre, en remplacement de M. Colladon.

Section de Physique générale. — M. Rowland, à Baltimore, en remplacement de M. Soret, décédé ; M. Wiedemann, à Leipsig, le 23 mai, en remplacement de M. Weber, décédé ; M. Bichat, à Nancy, le 10 juillet, en remplacement de M. Abria, décédé.

Section de Chimie. — M. Roscoe, à Londres, le 20 mars, en remplacement de M. Hofmann, décédé ; M. Kékulé, à Bonn, le 20 février, en remplacement de M. Stas, décédé.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Ludwig, à Leipsig, le 17 juillet, en remplacement de M. Donders, décédé ; M. Rollet, à Lyon, en remplacement de M. Palasciano, décédé.

Correspondants à remplacer. — M. R. Wolf, le Baron de Nordenskiold, élu associé étranger ; M. Helmholtz, élu associé étranger, le 13 juin 1892; M. Koktscharow; M. de Gasparin; M. Van Beneden, élu associé étranger, le 18 juillet 1892.

— Etudes sur la formation de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes, réactions purement chimiques, par MM. Berthelot et G. André.

Cette étude a été faite sur diverses plantes, le *blé*, le *Sedum maximum*, plante grasse, le *Corylus avellana*(noisetier). On a soumis d'abord ces trois sujets à une température de 100° dans un ballon en verre dans lequel on faisait passer un courant d'hydrogène. Il y a eu dégagement d'acide carbonique qui s'est produit en plusieurs phases, l'une à 100°, l'autre entre 100° et 110° et l'autre à 110°. Cette réaction rappelle celle qui se produit dans la saponification des éthers. La quantité d'eau dégagée a

été égale à celle qui se perd à l'étuve. Si on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'air, on n'observe qu'un dégagement minime d'acide carbonique de 0 gr. 00019.

Une seconde expérience a été faite sur les mêmes plantes immergées dans l'eau, et chauffées à 100°. La dose d'acide carbonique obtenue a été plus forte que celle recueillie dans le même temps à la même température au sein de l'hydrogène, mais moindre qu'au sein de l'air. Enfin, si on opère en présence de l'oxygène et en tube scellé, on trouve des quantités d'acide carbonique bien supérieures aux précédentes. On constate en outre qu'il y a une partie de l'oxygène absorbé sans dégagement d'acide carbonique. La feuille de *Corylus avellana*, moins riche en eau que le deux autres espèces envisagées à l'état vivant, est en même temps celle dont les principes sont le plus oxydables, tandis que le *sedum*, qui contient le plus d'eau, est le moins oxydable.

— Remarque sur une note de M. Duner intitulée : *Y a-t-il de l'oxygène dans l'atmosphère du soleil?* par M. J. Janssen.

La méthode qui a servi à M. Duner, dans ses importantes recherches sur la rotation du soleil, recherches dans lesquelles l'auteur ne s'était pas proposé la question de la présence de l'oxygène dans le soleil, ne peut être considérée comme pouvant élucider à elle seule la question complexe qui fait l'objet de cette note.

— Conclusions relatives au parage des claires et aux causes du verdissement des huîtres, par MM. A. Chatin et Muntz.

Le parage consiste à mettre à sec les claires, de mai à juillet, et à donner, dans cet intervalle, quelques labours ou binages ayant pour but d'aérer le sol. On voit alors ce sol passer de la couleur noir-vert à une teinte ferrugineuse ou ocracée prononcée. Il y a donc eu oxydation du sulfure de fer. En résumé, il résulte de cette note et de celle précédemment présentée sur ce sujet que :

1°) Le verdissement des huîtres n'est pas dû à la chlorophylle ;

2°) Que le fer est surtout localisé dans la papille branchiale, siège de la coloration verte ou brune des huîtres ;

3°) La vase noire des claires et parcs à huîtres doit sa couleur au sulfure et au protoxyde de fer ; c'est un milieu réducteur assez riche en ammoniaque, sans traces de nitrates ni de nitrites ;

4°) Le parage a pour résultat de changer, par oxydation, la vase noire, en vase de couleur ocracée dans laquelle le sulfure et le protoxyde de fer sont changés en sulfates et peroxydes, et l'ammoniaque en nitrites et nitrates;

5°) L'oxydation n'est pas due seulement à des micro-organismes, mais à de petites algues vertes qui émettent de l'oxygène naissant;

6°) Le sulfate de chaux est en très forte proportion dans la série des huîtrières, le carbonate peut manquer;

7°) L'acide phosphorique est dans la proportion de 1 à 2 pour mille, comme dans les bonnes terres arables;

8°) La proportion d'azote, ordinairement de 1 à 1,5, a été trouvée de 7,55 dans le vivier expérimental de Roscoff, dont la vase était imprégnée, à la faveur du *Moussin* (Algues filamenteuses), d'un grand nombre d'animalcules microscopiques.

— Rapport verbal sur une réclamation de priorité formulée, par M. Ulrich Duhring, concernant une loi relative aux vapeurs saturées.

La Commission chargée de l'examen de cette réclamation reconnaît qu'effectivement la loi indiquée par M. Collot avait déjà été énoncée par M. Duhring notamment dans les *Comptes rendus*, t. XCI, p. 980.

— M. le Secrétaire perpétuel fait part à l'Académie de la perte que la Science vient de faire dans la personne de M. Hertz, professeur de Physique à l'Université de Bonn, décédé le 1er janvier 1894 dans sa trente-septième année. — L'Académie lui avait décerné en 1889 le prix La Caze pour ses travaux sur l'électricité, (vibration électrique, oscillations hertziennes).

— MM. Tourneux, Sauvageau, Coquillon, Laulanié, Marvaux, Berberich, Asaph Hall, G. Robin, adressent leurs remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

— Sur les expressions approchées des termes d'ordre élevé dans le développement de la fonction perturbatrice. Note de M. N. Coculesco.

— Sur l'influence qu'exercent les taches solaires sur la quantité de chaleur reçue par la terre. Note de M. Savalief.

Il résulte de cette note que l'on peut admettre avec une grande probabilité que l'intensité calorifique de la radiation solaire augmente avec l'activité des phénomènes qui se produisent à la surface du soleil, celle-ci étant caractérisée par l'accroissement du nombre des taches.

— Thermodynamique des gaz ; approximations comparées de la loi de Joule et des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Note de M. Jules Andrade.

Par des considérations d'ordre mathématique, l'auteur arrive à cette conclusion que la loi de Joule et la double loi de Mariotte et de Gay-Lussac ont des écarts du même ordre.

— Loi de l'aimantation du fer doux. Note de M. P. Joubin.

Les phénomènes d'aimantation du fer n'ont pu encore être représentés que par des expressions empiriques et approximatives ; c'est ainsi, par exemple, que la formule bien connue et souvent employée de Frœlich n'indique pas que la susceptibilité magnétique passe par un maximum, circonstance cependant fort importante. Si on trace des courbes en prenant pour coordonnées I et K (ou 4 Π K) (abscisses) K, représentant la susceptibilité définie par la relation $I = KH$, I = l'intensité d'aimantation, H le champ, on remarque que les courbes ainsi obtenues rappellent d'une façon frappante celles qui donnent les densités des fluides saturés en fonction de la température. Il existe

donc entre la densité superficielle I et la susceptibilité K la même relation qu'entre la densité cubique d et la température T d'un fluide, relation exprimée par la formule de VAN DER WAALS. On peut donc conclure de là que les phénomènes de l'aimantation du fer seraient analogues à ceux que présente un fluide saturé, et pourraient être calculés par les mêmes formules ; il reste donc à vérifier si l'on peut trouver expérimentalement une *équation réduite* indépendante du corps aimanté.

Les corps faiblement magnétiques seraient soumis à des lois analogues à celle de fluides éloignés de leur point de saturation.

— De la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1894. Note de M. TH. MOUREAUX.

— Sur la composition des solutions aqueuses de sels, d'après les indices de réfraction. Note de M. PAUL BARY.

On peut conclure de cette note que si l'on admet la théorie de M. ARRHÉNIUS, c'est-à-dire la dissociation des sels en leurs ions, les sels dissociés se comportent au point de vue de la réfraction comme si la dissociation n'existait pas.

— Recherches sur l'action chimique exercée sur le vin par l'abrastol (naphtylsulfate de calcium.) Note de M. SCHEURER KESTNER.

On a proposé l'abrastol pour conserver les vins et pour remplacer le plâtrage, car il suffirait de quelques centigrammes d'abrastol pour entraver les fermentations secondaires ou postérieures et l'empêcher de tourner. Des expériences faites avec de la crème de tartre et de l'abrastol ont donné les réactions suivantes :

$$C^4H^5O^4 \left\langle \begin{matrix} OHC^{10}H^7OSO^3 \\ ORC^{10}H^7OSO^8 \end{matrix} \right\rangle Ca = C^4H^4O^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle Ca + C^{10}H^7OSO^3K + C^{10}H^7SOOH$$

Si l'on dose l'acide sulfurique sur un même vin avant et après avoir été abrastolé, on ne trouve pas d'acide sulfurique libre, ce qui est contraire à ce qui a été publié.

— Sur la présence de glandes venimeuses chez les couleuvres et la toxicité du sang de ces animaux. Note de MM. C. PHISALIX et G. BERTRAND.

Il existe dans le sang des couleuvres des principes toxiques provenant de la sécrétion interne des glandes labiales supérieures, et la similitude physiologique et chimique de ces principes avec l'echidnine, explique l'immunité de la couleuvre pour le venin de vipère.

— Les nitrates dans les plantes vivantes. Note de M. DEMOUSSY.

MM. BERTHELOT et ANDRÉ ont montré la présence universelle des azotates dans le règne végétal. M. DEHERAIN a dernièrement signalé ce fait que les eaux des terres en culture étaient infiniment moins riches en nitrates, que celles provenant des terres nues, et explique ce fait par la présence dans les racines, notamment, d'une quantité notable de nitrates. La présente note a pour but de démontrer expérimentalement que les nitrates sont retenus par les plantes vivantes, mais dès qu'elles sont mortes, elles les abandonnent facilement. Ceci explique l'absence de nitrates dans les organes morts; l'humidité du sol enlève facilement l'azote nitrique aux racines mortes, puisqu'il n'y a plus de protoplasma vivant pour le retenir.

— De l'influence de la lumière et de l'altitude sur la striation des valves de Diatomées. Note du frère J. HÉRIBAUD.

— L'insertion des spores et la direction des cloisons dans les protobasides. Note de M. PAUL VILLEMAIN.

La section de Géographie et de Navigation, par l'organe de son doyen M. D'ABBADIE, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par suite du décès de M. l'AMIRAL PARIS. M. HATT est présenté en première ligne, et MM. CASPARI et GUYON en deuxième ligne et par ordre alphabétique.

Séance du 15 janvier. — M. Ed. Van BENEDEN adresse à M. le Président une lettre lui annonçant la mort de son père M. P.-J. Van Beneden, associé étranger de l'Académie.

Dans cette lettre, l'auteur rappelle l'affection profonde qu'avait son père pour la France à laquelle il devait son éducation scientifique.

M. Emile BLANCHARD donne un aperçu de la carrière scientifique de M. Van Beneden. Né à Malines le 15 décembre 1809, il publia de nombreux travaux. Il étudia le développement des polypes hydraux, il démontra que les Linguatules se rattachaient aux classes des Arachnides. Il entreprit une longue suite de recherches sur les vers intestinaux, et il obtint de l'Académie des Sciences le prix qui avait été institué pour l'étude du développement de ces vers. A ce sujet, M. BLANCHARD rappelle le curieux incident qui se produisit au sujet du concours pour ce prix. Van BENEDEN avait amené un certain nombre de chiens auxquels il avait fait manger des cysticerques à des époques déterminées. D'après ses recherches, les tœnias devaient avoir atteint un développement déterminé ; c'est ce qu'il prouva en sacrifiant les chiens dans lesquels on retrouva les vers développés, ainsi qu'il l'avait annoncé. Il avait installé à Ostende une station zoologique destinée à l'étude des animaux marins.

— Sur la théorie de la photographie des couleurs simples et composées, par la méthode interférentielle. Note de M. G. LIPPMANN.

— Note sur un problème de mécanique, par M. POTIER.

— Etudes sur la formation de l'acide carbonique et l'absorption de l'oxygène par les feuilles détachées des plantes. Expériences faites à la température ordinaire avec le concours des actions biologiques, par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Ces expériences comprennent deux séries, l'une effectuée avec l'aide d'une dessiccation progressive, l'autre sans dessiccation. Le blé sur lequel on a opéré paraît avoir conservé sa fonction chlorophyllienne, mais bien faiblement, pendant les sept derniers jours de l'expérience qui en a duré 15. L'acide carbonique a cru d'une façon très marquée pendant la période envisagée, mais en poursui-

vant, on a constaté que cette production était arrêtée par le fait d'une dessiccation plus avancée. Les nombres trouvés sont plus que triplés de ceux qui ont été observés avec le blé chauffé à 100-110° dans un courant d'air : circonstance qui met en évidence les actions biologiques exercées aux dépens de la plante pendant sa dessiccation. Les phénomènes présentés par le *Sedum maximum*, qui est une plante grasse gorgée de sucs, sont particulièrement remarquables. Le dégagement d'acide carbonique a duré deux mois et demi environ, et présente des variations corrélatives de l'action des moisissures. La perte du carbone a eu lieu à l'état de CO^2 et d'autres produits volatils carbonés absorbables par l'acide sulfurique du dessiccateur. Il s'était produit une dose notable d'alcool (1). On a opéré sur 1.52 de feuilles sèches soit 17 grammes de feuilles fraîches et des carbures gazeux.

L'azote est demeuré invariable. Enfin, si l'on compare le volume de l'acide carbonique exhalé à l'oxygène fixé, on trouve un rapport égal à l'unité, précisément comme dans les phénomènes respiratoires (2). Si l'on analyse le produit initial et le produit final, on remarque que la composition centésimale n'a pas changé. Excepté pour l'azote qui a augmenté. (Plus haut il est dit que l'azote n'a pas varié dans les limites d'erreur des expériences et maintenant il a augmenté dans le produit ; de plus, il y aurait eu, au contraire, une très légère perte évaluée à gr. 0011 pour les 1 gr. 52 de feuilles sèches contenant 0,0218 de cet élément). En admettant que cet azote se soit combiné avec de l'hydrogène pour former de l'ammoniaque, il reste dans le produit final une quantité d'hydrogène égale à celle qu'il faut pour former avec l'oxygène de l'eau. On peut conclure de ces résultats empiriques que le produit initial comme le produit final répond à un hydrate de carbone.

La deuxième série d'expériences a eu pour objet l'étude de l'oxygène à froid sans dessiccation. Les réactions ont été de même ordre, avec cette différence que l'oxydation est plus active par suite de la présence de Mucedinées.

Au sujet de cette communication, nous remarquerons que dans ce dernier cas, l'analyse des cendres a donné une différence qui n'existait pas pour le premier cas. Cette différence ne saurait être due à l'attaque du verre, comme le pensent les auteurs. En outre, l'analyse du produit final ne pouvait être facile, à cause de la présence des moisissures, qui du reste, dans les recherches indiquées plus haut, s'étaient produites sur le *sedum*.

— Sur une méthode destinée à étudier les échanges gazeux entre les êtres vivants et l'atmosphère qui les entoure, par M. BERTHELOT.

Cette méthode consiste à placer par exemple des feuilles dans une capsule à fond plat en couche très mince, au-dessus d'une large conserve chargée d'acide sulfurique concentré. Le tout est mis sous une grande cloche jaugeant 4 litres 50 environ et ajustée sur une plaque de verre dépoli. On fait passer lentement bulle à bulle par aspiration un courant d'air sec et pur introduit vers le centre de la cloche, et durant 4 à 5 heures l'extraction des gaz sortants a lieu par la partie supérieure. On fait passer un volume d'air égal à celui contenu dans la cloche et que l'on peut évaluer au moyen du gazomètre opérateur par le volume de l'eau écoulée.

— Sur la méthode chronostylographique et ses applications à l'étude de la transmission des ondes dans les tuyaux, par M. A. CHAUVEAU.

— Observations sur les Epyornis de Madagascar. Note de MM. A. MILNE EDWARDS et Al. GRANDIDIER.

Le genre Epyornis disparu aujourd'hui, et qui habitait Madagascar, a été classé tantôt parmi les Brévipennes, tantôt dans les Pingouins, tantôt dans les Rapaces. L'examen de nombreux échantillons a permis d'étudier plus complètement ces oiseaux. Les Epyornis constituent une grande famille représentée par des formes très diverses. On en compte aujourd'hui au moins douze, dont les unes de grande taille, les autres de dimensions très médiocres. Leurs caractères anatomiques permettent de les répartir en deux sections: celle des *Epyornis* à pattes larges et massives et celle des *Mullerornis* à pattes plus fines, ressemblant par leurs proportions aux casoars de la Nouvelle-Guinée. Ces grands oiseaux ont été certainement contemporains de l'homme ; sur quelques-uns de leurs os, on voit des entailles profondes et très nettes qui ont été faites par des instruments coupants, probablement pour en détacher la chair.

— M. A. des Cloizeaux présente à l'Académie un nouveau fascicule de son manuel de minéralogie.

— M. Guyou est élu membre de la section de Géographie et Navigation en remplacement de feu M. l'amiral Pâris par 41 suffrages contre 13 attribués à M. Hatt et 1 à M. Caspari.

— M. V. Ducla adresse un mémoire relatif à une classification générale des corps simples, d'après le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume.

— M. C. Mathieu adresse un Mémoire portant pour titre : « Aérostat à poids constant et à volume variable ».

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un volume de M. L. de Belenet intitulé : « Notice généalogique sur la famille Papin, son existence ancienne, sa noblesse, ses alliances, ses illustrations, Denis Papin, Nicolas Papin, Isaac Papin » et un volume de M. Pedoroff écrit en langue russe sur la morphologie et la systématique des polyèdres.

— MM. Pizon, Meyer et Griner adressent des remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

— Généralisation de quelques théorèmes de mécanique. Note de M. A. KOTELNIKOFF.

---

(1) Combien 1 gr. 52 de feuilles contenant 0,6724 de carbone et ayant perdu 0,1765 de cet élément dont 0,0955 à l'état de CO^2, ont-ils donné d'alcool ? Ce serait intéressant à savoir.

(2) M. Armand Gautier a, dans ses recherches sur la vie résiduelle, démontré qu'il se passait des phénomènes analogues avec la chair des muscles.

— Sur le pendule à tige variable. Note de M. L. Lecornu.

— Emission des sons. Note de M. H. Gilbault.

— Y a-t-il de l'oxygène dans l'atmosphère du soleil? Note de M. Arthur Schuster.

Le résumé de cette note est que, jusqu'à présent, malgré les recherches faites, on ne saurait trancher la question, ni dans le sens de l'affirmative, ni dans celui de la négative.

— Sur l'aimantation du fer doux. Note de M. P. Joubin.

— Les orages du parc Saint-Maur et leur relation avec la lune. Note de M. E. Renou.

Il résulte de cette note que, dans nos contrées, les orages sont plus fréquents avec la déclinaison boréale qu'avec la déclinaison australe de la lune.

— Sur la combinaison de l'hydrogène et du sélénium dans un espace inégalement chauffé. Note de M. H. Pelabon.

Suivant que la température du tube dans lequel on chauffe un mélange d'hydrogène et de sélénium est pour toute l'étendue du tube inférieure à la température de fusion du sélénium, ou que la partie la plus chaude lui est supérieure et la partie la plus froide inférieure, ou enfin que l'extrémité la plus chaude est inférieure à cette température, on obtient des résultats bien différents, qui sont du reste concordants avec les données de la thermodynamique.

— Sur le bichromate cérique et la séparation du cérium d'avec le lanthane et le didyme. Note de M. G. Bricout.

Erk a démontré que dans certains cas, il pouvait y avoir dépôt d'un sel ou d'oxyde cérique au pôle positif, quand on fait passer un courant électrique dans une solution d'un sel céreux. Si l'on soumet à l'action d'un courant électrique de 2 volts, 5 à 3 volts une dissolution de carbonate céreux dans l'acide chromique en excès on obtient au pôle positif un chromate cérique répondant à la formule $CeO^2\ 2CrO^3\ 2H^2O$. Le didyme et le lanthane qui ne donnent pas avec l'oxygène d'oxydes supérieurs, ne produisent aucun dépôt au pôle positif ; de là un moyen de séparation de ces métaux d'avec le cérium. Il suffit de les transformer en bichromate et de traiter le mélange comme il a été dit plus haut.

— Recherches sur la dessiccation de la fécule. Note de MM. Bloch.

Pour obtenir de la fécule absolument anhydre, il faut la chauffer à 160°. Les auteurs font remarquer avec juste raison que la fécule à cette température est transformée pour une faible partie (?) en dextrine, et que cet inconvenient est sans effet sur le résultat. Cependant nous objecterons que la dextrine est plus hygrométrique que la fécule et qu'elle absorbera l'humidité de l'air et sera une cause d'erreur dont on sera obligé de tenir compte dans l'évaluation de la fécule.

— Sur le liquide la périostite albumineuse. Note de M. L. Hugounenc.

La périostite albumineuse est caractérisée par l'accumulation dans le périoste et dans les couches périostales d'un liquide incolore ou jaunâtre filant, albumineux, analogue à la synovie. L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

Densité	1020 à 1035
Eau	91,61
Résidu fixe	8,39
Nucléo-albumine	0,87
Serine	5,61
Acide succinique, urée, graisse, extractif	0,98
Sels minéraux	0,93

Composition des sels minéraux.

Chlorure de sodium	0,43
Sulfate —	0,04
Phosphate —	0,06
Carbonate —	0,22
Chlorure de potassium	0,08
Phosphate tricalcique	0,05

La composition de ce liquide se rapproche beaucoup de celle du liquide de l'hydarthrose ; il n'existe pas de caractère chimique capable de différencier ces deux exsudats.

— Influence des agents atmosphériques, en particulier de la lumière et du froid sur le bacille pyocyanogène. Note de MM. D'Arsonval et Charrin.

Si l'on soumet à l'action de la lumière privée de ses rayons chimiques *le Bacillus prodigiosus*, on remarque que son pouvoir chromogène à disparu, et que même au bout d'un certain temps, ce bacille devient stérile. L'action du froid qui modifie les bactéries, modifie aussi les terrains, ainsi que le prouvent des expériences faites avec de la gélose que l'on soumettait à une température de — 40 à — 60° après l'avoir ensemencée.

— Sur les amibocytes, l'ovogenèse et la ponte chez la *Micronercis variegata* (Claparède). Note de M. Emile Racovitza.

— Sur le synchronisme des bassins houillers de Commentry et de Saint-Etienne et sur les conséquences qui en découlent. Note de M. A. Julien.

Tout l'ensemble des couches de Commentry comprises entre le banc des Chavais au sommet et le toit du Colombier à la base, est synchronique de la portion du bassin de Saint-Etienne comprise entre la XXX^e couche et le toit de Rive-de-Gier, par conséquent synchronique du système supérieur du Mont-Crépon. L'origine glaciaire des brèches variées de Commentry établie par l'étude de leurs caractères intrinsèques, se trouve ainsi confirmée par la stratégraphie paléontologique.

— Sur l'épiderme des pédoncules semmifères et des graines chez le « *Bennetites morieri* » Note de M. O. Lignier.

Séance du 22 janvier. — M. le Ministre de l'Instruction publique adresse ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Guyou, dans la section de géographie et de navigation, en remplacement de feu M. l'Amiral Pâris.

— Intégration de l'équation du son pour un fluide indéfini à une, deux ou trois dimensions, quand des résistances de nature diverse introduisent dans cette équation des termes respectivement proportionnels à la fonction caractéristique du mouvement ou à ses dérivées partiels primaires, par M. Boussinesq.

— Sur le calcul des cœfficients de self-induction dans un cas particulier, par M. A. Potier.

— Expériences sur le mécanisme histologique de la secrétion des glandes granuleuses, par M. L. Ranvier.

— Les glandes muqueuses possèdent dans leurs cellules spéciales, outre du mucigène et des travées protoplasmiques, des vacuoles soumises à un mouvement physiologique continu dont l'activité peut être beaucoup augmentée par l'excitation électrique.

— Les cellules granuleuses de la glande sous-maxillaire du rat contiennent des vacuoles peu nombreuses et petites. Si on excite la glande par un courant électrique, la vacuolisation devient considérable. Les glandes salivaires granuleuses au lieu de secréter de l'eau et du mucus, secrètent de l'eau et de la diastase, les vacuoles contiennent de l'eau. Il est probable que cette eau sort de la cellule, et entraine avec elle la diastase élaborée par le protoplasma cellulaire.

— Étude de la Faune du Golfe du Lion, par M. de Lacaze-Duthiers.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de M. Scacchi, correspondant pour la section de Minéralogie.

— M. Pagnoul est nommé Membre correspondant pour la section d'Economie rurale en remplacement de feu M. de Gasparin, par 36 voix contre 8 données à M. Marchand et 1 à M. Foix.

— Rapport sur l'observatoire météorologique établi par M. Vallot, près du sommet du Mont-Blanc et sur le premier volume des « Annales des travaux de cet Observatoire ».

— M. Jules Forest adresse par l'entremise de M. Milne-Edwards un mémoire intitulé « L'Autruche en Afrique ».

— M. René Boissière appelle l'attention de l'Académie sur l'importance qu'il y aurait à entreprendre une exploration scientifique aux Iles Kerguelen.

— M. Ducla adresse une nouvelle rédaction, rectifiée, de la Note adressée par lui dans la dernière séance.

— M. Langley adresse ses remerciements à l'Académie pour la distinction qu'elle lui a accordée.

— Sur les phénomènes solaires observés à l'observatoire du Collège Romain pendant les deux premiers trimestres de l'année 1893, par M. P. Tacchini.

— Sur les équations et les fonctions implicites. Note de M. Pellet.

— Sur de nouvelles études expérimentales concernant la forme, les pressions et les températures d'un jet de vapeur. Note de M. H. Parenty.

D'une façon générale la forme du jet dépend uniquement du rapport de la pression d'Aval (qui est ici la pression atmosphérique) à la pression limite de l'orifice calculée ou mesurée expérimentalement. Donc en faisant en sorte que pour des pressions convenablement choisies et pour un ou plusieurs orifices connus, ce rapport vienne à parcourir toutes les valeurs comprises entre 0 et 1, on pourra dessiner successivement toutes les formes de jets relatifs à tous les orifices de contraction quelconque.

— Contribution à l'étude des propriétés de l'arc alternatif. Note de M. G. Claude.

— Sur la force électromotrice minima nécessaire à l'électrolyse des sels alcalins dissous. Note de M. C. Nourrisson.

L'expérience démontre que la force électromotrice minima nécessaire à l'électrolyse d'un sel alcalin dissous, est constante d'une part pour tous les oxysels, d'autre part pour les sels haloïdes dérivant du même acide.

— Sur une application du silicate de soude. Note de M. G. Geisenheimer.

L'auteur de cette note propose l'emploi du silicate de soude pour précipiter les sels calcaires et magnésiens qui sont si nuisibles à l'opération du blanchiment. Il suffit pour cela de mélanger à du carbonate de soude anhydre en poudre 10 à 20 °/₀ d'une solution saturée de silicate de soude.

— Sur quelques phosphochromates. Note de M. Maurice Blondel.

Un mélange de 1 équivalent d'acide phosphorique tribasique et de 8 équivalents d'acide chromique dissous dans aussi peu d'eau que possible, traité par 3/4 d'équivalent de carbonate de potasse, fournit immédiatement un précipité cristallin et dans le vide sec des cristaux déterminables répondant à la formule PhO^5 8 CrO^3 3 KO. Si on n'emploie que 2 équivalents d'acide chromique pour la même quantité des autres composés, on obtient un sel cristallisé ayant pour formule PhO^5 4 CrO^3 2 KOHO. L'addition d'acide sulfurique ou d'acide molybdique dans ces mélanges donne naissance à des sels complexes.

— Action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois. Note de M. Verneuil.

Les réactions secondaires qui accompagnent la formation des anhydrides sulfureux et carboniques dans la réaction classique de l'acide sulfurique sur le charbon de bois donnent naissance à des produits dont l'ensemble constitue le résidu visqueux incristallisable que l'on remarque pendant cette opération. Parmi les composés que l'on rencontre dans ce mélange se trouvent l'acide mellique (acide phénehexaméthyloïque) et l'acide benzenipentacarbonique (acide phénepentamethyloïque.)

— Condensation de l'aldéhyde isovalérianique avec l'acetone ordinaire. Note de MM. Ph. Barbier et Bouveault.

Claisen a démontré que l'acétone ordinaire se condense avec les aldéhydes aromatiques à la température ordinaire en présence de la soude. Cette réaction non appliquée aux aldéhydes de la série grasse, donne lieu cependant à des réactions intéressantes. Aussi l'aldéhyde isovalérianique mélangé dans les proportions de 100 p. avec 100 p. d'acétone ordinaire et 100 p. de soude à 10 °/₀ et 600 d'eau, donne au bout de trois jours un liquide incolore assez mobile à odeur agréable rappelant l'acétate d'amyle, et bouillant à 180° sous 750° de pression. Sa composition est représentée par la formule $C^8H^{14}O$ et répond à celle de *l'isoamylidenacétone* ou *méthylheptenone*. Sa densité à 0° est égale à 0,8580, ses indices de réfraction sont $n_2 = 1,4425$, $n_2 = 1,4581$ à 17° 8 pour des longueurs d'onde $\lambda_2 = 645$, $\lambda_2 = 452,6$. La formation de ce corps peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CHO+CH^2-CO-CH^3 = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH=CH-CO-CH^2$$

C'est bien la 2 methyl — 4 heptene — 6 one. Cependant il pourrait se faire que le départ de la molécule d'eau pût donner naissance à un isomère, la 2 methyle — 3 heptene — 6 one. Ce dernier oxydé donnerait de l'acide isobutyrique, tandis que l'on obtient de l'acide isovalérianique conformément à la première formule. M. Wallach a obtenu par la décomposition par la chaleur, de l'acide cinoléique une methylhepténone bouillant à 173-174°, à laquelle il attribuait la constitution de la 2 methyl — 3 heptene — 6 one. MM. Tiemann et Semmler ont obtenu un corps identique à celui de Wallach par oxydation du géraniol et du citral, et ils considèrent ce corps comme l'isoamylidénacétone. Cette conception est erronée, car leur corps ainsi que celui de Wallach ne présentent pas les mêmes réactions que l'isoamylidénacetone. La constitution que MM. Tiemann et Semmler attribuent à leur cétone, est tirée des schémas qu'ils ont adoptés pour le geranial et le citral, mais elle n'est pas basée sur des données expérimentales.

— Etude sur les propriétés chimiques de l'extrait alcoolique de levure de bière : formation d'acide carbonique et absorption d'oxygène. Note de M. J. de Rey-Pailhade.

On traite 100 grammes de levure de bière jeune pressée à 20 °/₀ de résidu, dans environ 55 grammes d'eau chargée d'un peu de glucose, et on additionne ensuite le tout de 45 grammes d'alcool à 90° centésimaux. La bouillie ainsi obtenue est soumise pendant trois jours à 0°, puis filtrée, et le filtratum repassé à la bougie stérilisatrice de M. d'Arsonval. On place le produit dans un vase stérilisé, et soumis au vide de la trompe à eau pour enlever l'excès d'acide carbonique dissous. La liqueur ainsi préparée présente les trois propriétés chimiques suivantes appartenant à la levure de bière vivante : Elle produit de l'hydrogène sulfuré au contact du soufre à froid, elle dégage spontanément de l'acide carbonique à l'abri de l'oxygène, elle absorbe l'oxygène libre de l'air. (1)

— Sur les fonds sous-marins de la région de Banyuls et du cap Creus. Note de M. Pruvot.

D'après les sondages faits pour étudier le fond de la mer à Banyuls et au cap Creus, il résulte que dans la région de Banyuls du moins, le plateau continental formé entièrement de sable et de graviers ne montrant nulle part ses talus, malgré leur forte inclinaison de saillies rocheuses, est dû en entier à des apports alluviens, continuation sous-marine de ceux de la plaine du Roussillon, et se rattachant comme eux aux grands phénomènes de transport de l'époque quaternaire. Les profonds ravins qui découpent son bord ont dû être produits par la présence de quelques restes des derniers prolongements des Alberès qui auraient divisé le courant et empêché les dépôts au delà d'eux.

— Un signe de mort certaine emprunté à l'ophtalmotonométrie. Loi de la tension oculaire. Note de M. Nicati.

En étudiant la tension oculaire au moyen d'un nouvel instrument, l'auteur a remarqué que cette tension, qui est normalement de 18 à 21 grammes, oscille à l'état physiologique entre 14 et 25 grammes, baisse avec la cessation des battements de cœur à 12 grammes, pour s'affaisser ensuite progressivement avec des ressauts ou retour en arrière ne dépassant jamais 12 grammes.

A partir d'une demi-heure, on rencontre déjà les duretés minima de 1 à 3 grammes, mais la détente définitive n'a lieu qu'après deux heures ; elle devient alors complète.

— Quelques observations à propos du venin de serpent. Note de M. S. Jourdan.

Pour l'auteur, tous les ophidiens possèdent un appareil vénénifique ; chez les serpents venimeux, les glandes à poison ne font que s'hypertrophier et se masser ; en outre, un appareil d'inoculation perfectionné y est adjoint.

— Sur la faune icthyologique des eaux douces de Bornéo. Note de M. Léon Vaillant.

— Moyen d'assurer et de rendre très hâtive la germination des vignes. Note de M. Gustave Chauveaud.

Ce moyen consiste à décortiquer la pointe du bec ; on accélère aussi de cette manière la germination.

— Sur la structure des Alpes françaises. Note de M. Marcel Bertrand.

— Sur les lois des plissements de l'écorce terrestre. Note de M. Zurcher.

— La température de la haute atmosphère. Note de M. Gustave Hermite.

D'après les observations météorologiques faites pendant deux ascensions entreprises en avril et en septembre 1893, il résulte que la température à la limite de l'atmosphère est beaucoup plus basse que ne l'indique M. Angot. Peut-être est-elle très voisine de 273°.

— M. A. Mac-Dowall adresse un diagramme montrant la correspondance entre la courbe des taches solaires et la courbe des températures moyennes du premier quart de l'année à Paris, rectifiée par les calculs de cinq années.

---

(1) Cette expérience n'a rien qui puisse nous étonner, car les actions qui ont été remarquées peuvent être dues aux ferments non figurés que la levure secrète et qui ne sont pas complètement insolubles dans l'eau alcoolisée, et qui réagissent sur le glucose.

Séance du 29 janvier. — Notice sur les travaux de M. A. Scacchi, par M. des Cloizeaux.

Arcangelo Scacchi, correspondant de la section de minéralogie depuis 1887, naquit en 1810 à Gravina, terre de Bari, en Sicile. Il est mort à Naples le 11 octobre 1893. Pendant de longues années, Scacchi professa à l'Université de Naples, et il fut l'un des plus actifs et des plus éminents membres de l'Académie des Sciences de cette ville. En 1875, il fut nommé membre de l'Académie des Lincès. Sa carrière scientifique a été tout entière consacrée à des travaux de cristallographie minéralogique ou chimique, et de géologie.

— Intégration de l'équation du son pour un fluide indéfini à une, deux ou trois dimensions, quand il y a diverses résistances au mouvement ; conséquences physiques de cette intégration, par M. J. Boussinesq.

Sans vouloir donner ici les aperçus mathématiques qui ont guidé M. Boussinesq dans ses calculs, nous ne ferons que mentionner les conséquences philosophiques qu'il tire de ses solutions. Il fait remarquer avec beaucoup de justesse que, pour certains mouvements, les ondes élémentaires émanées de chaque point de la région d'ébranlement ont à leur avant un front nettement défini, mais à leur arrière une queue sans limite.

Par suite, quand les ébranlements se suivent à de très courts intervalles, les mouvements successivement émis à partir d'un même endroit ou par un même coup qui y vibre, se mêlent et se confondent en arrivant à un point quelconque de l'espace, puisque chacun d'eux y trouve des restes de ceux qui l'y ont précédé. Est-ce que dans ces lignes n'est pas résumée toute la théorie de l'harmonie musicale? Car le son fondamental, ou mieux la tonique, produira des ondes, persistera; les sons qui viendront après elle seront influencés par la tonique et, par conséquent, le mélange qui se produira frappera l'ouïe plus ou moins agréablement, suivant que les notes se succéderont dans un ordre déterminé tel, que l'une puisse servir d'intermédiaire entre celle qui la précède et celle qui la suit. Fétis avait bien saisi cette nuance qui caractérise l'harmonie des sons musicaux, et l'influence que la note qui précède une autre note a sur celle qui la suit et celle qui la précède elle-même.

— Sur la propagation du courant dans un cas particulier. Note de M. Potier.

— Anomalies de la pesanteur présentées sur le continent Nord américain. Note de M. le commandant Defforges.

— Etude théorique sur l'élasticité des métaux. Mémoire de M. Félix Lucas.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Les fascicules 3 et 4 du tome XVII des *Acta Mathematica*, journal de M. Mittay-Loeffer ; — 2° Deux opuscules de M. Albert Quiquet : « Représentation algébrique des tables de survie ; généralisation des lois de Gompertz, de Makeham. Aperçu historique sur les formules d'interpolation des tables de survie et de mortalité. »

— M. Pagnoul, nommé correspondant dans la section d'économie rurale, adresse ses remerciements à l'Académie.

— Sur une nouvelle mesure de la superficie de la France. Note de M. le général Derrécagaix.

Les résultats obtenus par le calcul et les mesures combinés ont donné pour la superficie de la France et de ses îles, la Corse comprise :

Ellipsoïde de la carte de France	536.464	kilomètres 9.
— de Besrel	536.608	—
— de Clarke	536.891	—

Soit 53,689,100 hectares.

M. Levasseur, invité à donner quelques explications complémentaires, rappelle sommairement l'origine du travail.

M. Bouquet de la Grye fait remarquer qu'il y a un certain intérêt à connaître la date des levés sur lesquels a été faite la mensuration de la superficie de la France, l'érosion produite par les lames diminuant chaque année cette superficie d'environ 30 hectares.

M. Berthelot ajoute quelques mots, pour faire remarquer que la surface de la France définie mathématiquement, ne saurait être absolument identique à la surface réelle ni en fait, ni en définitive. En effet, la surface réelle varie incessamment pour diverses causes, spécialement sur les bords de la mer.

— Sur la sommation rapide de certaines séries peu convergentes (séries harmoniques alternées.) Note de M. A. Janet.

— Sur une propriété métrique commune à trois classes particulières de congruences rectilignes. Note de M. Alphonse Demoulin.

— La loi de Joule et la loi de Mariotte dans les gaz réels. Note de M. Jules Andrade.

— Thermomètre électrique avertisseur pour étuves de laboratoires. Note de M. Barille.

Ce thermomètre se compose d'un thermomètre à mercure gradué sur verre de 5° en 5° dont la tige se renfle légèrement au-dessus de la graduation limite. Un fil de platine scellé dans le verre du réservoir plonge dans le mercure. Un second fil de platine fixé à l'extrémité de la tige la traverse. Enfin un troisième fil de platine mobile et de longueur appropriée, s'enroule en spirale à son extrémité autour du fil précédent et se termine par un petit index curseur en acier auquel il est soudé. Un aimant agissant à travers le verre sert au réglage de l'appareil ; il permet de maintenir le curseur en acier, muni de son fil toujours adhérent au fil fixe dont il augmente ainsi la longueur. Par cet artifice, il sera aisé, en effet, en faisant glisser l'aimant dans un sens ou dans l'autre, d'amener l'extrémité du fil curseur au degré de température que l'enceinte ne doit pas dépasser, et de l'y maintenir immobile en serrant l'écrou de l'aimant. Un liquide convenablement choisi remplit la tige et le réservoir supérieur de l'instrument. Ce liquide permet de chasser tout l'air de l'appareil, avant de le sceller au dard de la lampe d'émailleur, de maintenir l'adhérence des fils, et de faciliter

leur manœuvre. Deux bornes de communication permettent de mettre le thermomètre en communication avec les fils d'une sonnerie électrique.

— Sur les bornéols de synthèse. Note de MM. G. Bouchardat et Laffont.

Les bornéols de camphène ont été obtenus par les auteurs, en faisant agir sur un mélange à poids égaux de camphène et d'acide acétique cristallisable, le tiers du poids d'acide sulfurique dilué dans l'acide acétique. Les bornéols de camphène sont plus solubles dans l'éther de pétrole, que les bornéols de térébenthène et que les bornéols naturels. Ils sont en cristaux plus petits. Ces cristaux se subliment un peu à la façon du camphre, dans les vases qui les renferment, ce que ne font pas les bornéols de térébenthène. Ces bornéols sont moins stables que leurs isomères. Une température un peu supérieure à 250°, maintenue pendant 24 heures, suffit pour les décomposer en camphène et eau, ce qui ne se produit pas avec les bornéols de térébenthène et celui du *dryobalanops*; cette altérabilité s'observe aussi dans les éthers. Si l'on éthéréfie à 200° le bornéol, et qu'on le régénère, on lui trouve son pouvoir rotatoire primitif, ce qui montre l'isomérie de ces bornéols avec ceux de térébenthène et les bornéols naturels, ainsi qu'avec les bornéols à pouvoir rotatoire instable réversible de Montgolfier. L'oxydation des bornéols de camphène a fourni des camphres doués de toutes les propriétés des camphres obtenus des autres bornéols. Le bornéol de camphène inactif, complètement oxydé par M. Jungfleisch, lui a fourni de l'acide paracamphonique, ce qui démontre que toute la série est composée de corps racemiques. En présence des multiples isoméries de composés qui donnent de nombreux dérivés identiques, il semble utile de désigner chacun d'eux par un nom rappelant son origine : bornéol de camphène, bornéol de térébenthène, bornéol à pouvoir réversible, et non par les désignations iso et para. Par contre, il y aura lieu de changer le nom des produits obtenus par l'action des acides sur les térébenthènes bouillant à 199°, et qui avaient été appelés isobornéols. Ce sont des alcools correspondant au camphre de l'anis de Landolph et du thuya de Wallach.

— Constantes thermiques de quelques bases polyatomiques. Note de MM. Albert Colson et Darzens.

La détermination de la chaleur de neutralisation de l'éthylènediamine et de la quinine, montre qu'il existe dans ces bases une basicité forte et une basicité faible. — Ce fait se rapproche de celui constaté dans les acides à fonction acide multiple, tels que l'acide phosphorique, l'acide carbonique, etc. Il y a toujours une fonction moins acide que l'autre, et s'il y a plus de deux fonctions allant en diminuant d'intensité, cela tient certainement à une action réciproque de chaque fonction l'une sur l'autre.

— Sur l'adaptation de la levure alcoolique à la vie dans les milieux contenant de l'acide fluorhydrique. Note de M. E. Sorel.

Il résulte de cette note que la levure habituée à vivre dans un milieu riche en acide fluorhydrique, donne dans un milieu plus faible, des cellules d'autant plus actives que le milieu était plus chargé de matière aseptique, et la résistance ainsi acquise se conserve parfaitement.

— Sur les rapports des palissades dans les feuilles avec la transpiration. Note de M. Paul Lesage.

— Lignes directrices de la géologie de la France. Note de M. Marcel Bertrand.

Les lois fondamentales de la déformation de l'écorce terrestre semblent, d'après l'auteur, se résumer dans les deux règles suivantes : les plissements se produisent toujours suivant les mêmes lignes ; ces lignes, quoique sinueuses, forment dans leur ensemble un double réseau octogonal de parallèles et de méridiens. C'est pour confirmer ces lois, qu'il présente à l'Académie une carte d'ensemble des plis de la France. Un regard sur la carte montre que toutes les lignes figurant les plis se raccordent et forment un réseau dont l'agencement harmonieux serait déjà une précieuse vérification. Toutes ces lignes s'enveloppent les unes les autres : leur concavité, tournée vers le Nord, s'augmente jusqu'au Sud du plateau central ; là elle se bifurque ; chacune des deux nouvelles concavités est marquée par des rehaussements très accusés.

— Sur la constitution des calcaires marneux. Note de M. Le Chatelier.

L'analyse des résidus les plus nettement cristallisés et les plus homogènes, obtenus en traitant le carbonate de chaux d'un calcaire marneux, a donné pour différents échantillons, les résultats suivants :

	Isère.	Pas-de-Calais.	Eure.	Seine-et-Oise.	Congo français.
SiO^2 (par diffusion)	51.6	60.5	63.3	66.1	71.0
Al^2O^3 —	19.4	21.2	16.1	16.2	0.3
Fe^2O3 —	7.2	4.5	3.6	4.5	0.5
CaO —	1.1	0.5	2	0.7	0.4
MgO —	1.2	1.3	1.1	1.5	22.8
KO —	»	»	»	2	»
HO à 200° —	5	5	8.7	»	0.5
HO au rouge —	14.5	7	5.2	9	4.5
	100	100	100	100	100

La composition du résidu du calcaire du Congo, se rapproche de celle du talc, et est représentée par la formule $2SiO^2$, MgO, 0.540. Les autres résidus se rapprocheraient de certains silicates d'alumine mal définis toujours très impurs, tels que la *Montmorillonite*, *Confolensite*, *Stéargilite*, *Timolite*, etc., et *Bravaisite*.

— Sur les formes du platine dans sa roche-mère de l'Oural. Note de M. A. Inostranzeff.

Si l'on examine les grains de platine des roches ou des alluvions platinifères de l'Oural, on trouve qu'il y a identité de forme entre ces grains et ceux de fer chromé dans lequel ils sont empâtés. Il semblerait que le platine se serait déposé dans la roche-mère après la formation du fer chromé et

que les cavités non remplies par le platine ont été remplies dans la suite par la serpentine et la dolomie.

— Sur l'âge du squelette humain découvert dans les formations éruptives de Gravenoire (Puy-de-Dôme). Note de MM. PAUL GIRARD et PAUL GAUTIER.

L'étude détaillée du flanc Est du volcan de Gravenoire permet d'établir l'âge relatif des ossements humains qui y ont été trouvés. Il en résulte que les argiles jaunes des roches granitiques qui contenaient les débris humains et que recouvrent les scories en place, à gros éléments, correspondent exactement aux argiles-sous-laviques de la route de Beaumont et par conséquect doivent être rapportés aux dépôts post-glaciaires de l'âge du renne, ce qui date d'une façon précise les ossements humains qu'on a trouvées.

Séance du 5 Février. — M. le PRÉSIDENT, en annonçant à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. *Frémy*, s'exprime comme il suit :

« Un douloureux événement, que nos craintes n'avaient que trop prévu, vient d'atteindre l'Académie en la frappant dans un de ses membres les plus venérés. Notre confrère M. Frémy a succombé à la longue maladie qui, depuis quelques années déjà, en menaçant ses jours, nous privait de sa présence. Il s'est éteint à l'âge de 79 ans, dans l'habitation qu'il occupait au Muséum d'Histoire naturelle, au cœur même de ce glorieux établissement où s'exerça si longtemps son activité féconde, ce Muséum qui lui était devenu si cher et dont il a tant contribué à augmenter le prestige. (Ce qui explique pourquoi il en a été prestement éliminé comme Directeur, il y a quelques années, sa chaire supprimée, son laboratoire fermé... — Aujourd'hui l'Assemblée des professeurs va demander que la chaire soit rétablie, le laboratoire ouvert.....)

« Selon le desir du défunt, aucun discours n'a été prononcé. Je ne crois pourtant pas aller à l'encontre de sa volonté, si j'exprime ici du moins la profonde émotion et la grande tristesse dont nous pénètre la perte de notre illustre confrère, le doyen de la Section de Chimie.

» Dejà quel chagrin n'était pas le nôtre de voir une intelligence si vive, si alerte, par l'effet d'un mal implacable, se couvrir peu à peu d'un voile de mélancolie (il y avait de quoi !) et se soustraire à la sollicitude des amitiés les plus sincères et des affections les plus dévouées !

» La carriere de notre confrère a été longue, brillante et couronnée par tous les succès. Durant 37 années, il a fait honneur à l'Académie par la haute valeur de ses recherches, par le nombre et l'importance de ses découvertes scientifiques ; l'industrie lui doit quelques-uns de ses progrès les plus considérables. (Il aurait fallu dire cela quand on a fait fermer son laboratoire sous le pretexte qu'on n'y faisait que de l'industrie.)

» Professeur d'élite, il avait remplacé dans leurs chaires Gay-Lussac et Pelouze, qui avaient été ses maitres et restèrentses amis. Un enseignement remarquable lui assura la juste reconnaissance de la nombreuse jeunesse qui pendant plus d'un demi-siècle se succéda dans nos grandes écoles . . ».

— Complément à une précédente note « Sur la propagation du son dans un fluide soumis à des résistances diverses » détermination analytique du problème ; par M. J. BOUSSINESQ.

— Sur la propagation des ondes électromagnétiques. Note de M. MASCART.

— M. HUGO GYLDEN fait hommage à l'Académie du premier volume d'un ouvrage intitulé : « Traité analytique des orbites absolues des huit planètes principales ».

— M. A-J. STUART adresse un mémoire « sur la force centrifuge à la surface de la terre ».

— M. PEVZOFF adresse, de Moscou, une communication relative au calcui du nombre δ.

— M. E. FRANÇOIS adresse un mémoire relatif à la direction des ballons au moyen d'un propulseur aérien.

— M. le SECRETAIRE PERPÉTUEL donne lecture d'une lettre par laquelle MM. CHOLLET et CHABERT annoncent que, conformément aux dernières volontés de Frédéric Cuvier, ils tiennent à la disposition de l'Académie les papiers de Georges Cuvier, son oncle, deux portraits et le masque de G. Cuvier, moulé immédiatement après sa mort.

— M. F. GARROS adresse ses remercîments à l'Académie, pour la distinction accordée à ses travaux.

— Sur la théorie des statellites de Jupiter. Note de M. J.-J. LANDERER.

— Sur la température des hautes régions de l'atmosphère. Note de M. ALFRED ANGOT, présentée par M. Mascart.

— Sur la valeur thermique des fonctions de l'orcine. Note de M. DE FORCRAND.

« L'orcine est un diphénol méthylé, auquel on attribue aujourd'hui la formule de constitution du dimétadioxytoluène.

» Cette hypothèse s'appuie surtout sur la transformation de la dimétadinitroparatoluidine en orcine, et la formation de l'acide diméthylrésorcylique, au moyen de la diméthylorcine.

L'auteur a entrepris la détermination des valeurs thermiquesdes deux fonctions phénoliques de ce composé, dans le but de les comparer à celles des autres phénols, et de confirmer les idées admises sur sa constiiution.

« Les premiers essais pour obtenir les orcines mono et di-sodées ont été faits en prenant l'alcool éthylique absolu comme dissolvant ; mais ces produits retiennent encore de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de molécule d'alcool, qu'une température de 160° dans un courant d'hydrogène sec ne leur enlève pas. Les corrections provenant de ce fait sont assez incertaines; aussi ces corps ont-ils fourni, pour les deux valeurs cherchées, les nombres $+ 41^{Cal}, 90$ et $+ 38^{Cal}, 22$ qui diffèrent de plus de 1^{Cal} des nombres véritables.

» On obtient des corps beaucoup plus purs en employant, pour l'orcine monosodée, l'eau comme dissolvant. (L'orcine anhydre ou hydratée est alors chauffée simplement avec la quantité calculée

d'une solution de soude dans un courant d'hydrogène sec). Pour avoir l'orcine disodée, il vaut mieux dissoudre le sodium dans le poids équivalent d'orcine anhydre, dissous préalablement dans l'alcool méthylique absolu, que l'on chasse ensuite dans l'hydrogène; le produit ne retient que $\frac{1}{15}$ de molécule de cet alcool. On peut d'ailleurs employer aussi ce dernier procédé pour l'orcine monosodée, mais elle conserve encore $\frac{1}{10}$ de molécule d'alcool méthylique.

» Ces composés forment des croûtes dures, à peine colorées en rose ou en brun, déliquescentes, et se colorant fortement à l'air. Ils sont sensiblement purs :

On calcule les réactions suivantes :

	Cal
Orcine anhydre solide + Na sol. = H gaz + orcine monosodée sol.	+ 40,23
Orcine monosodée sol. + Na sol. = H gaz + orcine disodée sol.	+ 39,13
Orcine anhydre sol. + Na^2 sol. = H^2 gaz + orcine disodée sol.	+ 79,36

Ces nombres sont très voisins de ceux que fournissent les autres phénols étudiés. Ils permettent en outre quelques remarques relativement à la constitution de l'orcine.

— Sur le campholène. Note de M. GUERBET,

Le campholène a été préparé pour la première fois par Delalande, qui l'obtenait en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur l'acide campholique. La formule de la réaction est la suivante :

$$C^{10}H^{18}O^2 - H^2O = C^9H^{16} + CO.$$

Delalande attribua à ce carbure le point d'ébullition 135°-139°. Depuis, il a été obtenu par M. Kachler (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 266) en distillant le campholate de potassium en présence de chaux sodée, et par M. Zürrer (*Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XX, p. 484) dans les produits de la distillation du campholénate de chaux. »

L'auteur a repris l'étude de ce carbure, et a constaté que le produit bouillant à 135°-137° donne, après six rectifications à la colonne Le Bel-Henninger, un carbure bouillant à 134°.

Le procédé indiqué par Delalande donnant de mauvais rendements, il est préférable pour préparer ce carbure, de distiller le chlorure de campholyle en présence d'une trace d'anhydride phosphorique.

Le dédoublement du chlorure de campholyle se fait suivant la réaction.

$$C^{10}H^{17}ClO = HCl + CO + C^9H^{16}.$$

Le rendement est de 73 pour 100 de la théorie. Une seule rectification suffit pour obtenir le carbure pur. Celui-ci a été identifié avec le campholène de Delalande par l'analyse, la densité de vapeur et les propriétés chimiques.

Il est incolore, son odeur est analogue à celle du térébenthène, sa saveur est brûlante. Il bout à 134° sous la pression 758mm. Sa densité de vapeur est 4,26, la théorie demandant 4,28. Sa densité à l'état liquide est 0,8115 à 0°. Il est dénué de pouvoir rotatoire.

Il absorbe lentement l'oxygène.

Le brome ajouté au campholène, refroidi à 0°, l'attaque violemment avec dégagement d'acide bromhydrique. Mais si, dans une solution chloroformique de campholène au dixième, on verse une solution chloroformique de brome au dixième, le brome est absorbé tranquillement et cesse de l'être quand on en a ajouté 1 molécule pour 1 molécule de campholène. Il n'y a pas de dégagement sensible d'acide bromhydrique si l'on évapore le chloroforme.

Avec l'acide iodhydrique gazeux à 0°, le campholène donne un iodhydrate cristallisé $C^9H^{16}.HI$, comme le montre l'analyse.

Cette combinaison est très instable et perd peu à peu son acide iodhydrique à l'air, en devenant liquide et se colorant de plus en plus. Conservée en tube scellé dans 1 atmosphère d'acide iodhydrique, elle se colore peu à peu en devenant liquide.

Le campholène, chauffé à 280° en tubes scellés avec deux fois son volume d'une solution d'acide iodhydrique saturée à 0°, donne un carbure qui bout à 132°-134°, dont la densité à l'état liquide à 0° est 0,783. Il répond à la formule C^9H^{18}, comme le montre l'analyse.

La densité de vapeur a été trouvée de 4,35, la densité calculée étant 4,36. Ce carbure a tous les caractères des hexahydrures benzéniques. Il ne fixe pas le brome, n'est attaqué à froid, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par l'acide nitrique fumant. A chaud, cette attaque n'a lieu qu'avec une extrême lenteur.

Chauffé pendant 10 jours à 60°-70°, avec un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique fumant et de 1 volume d'acide nitrique fumant, il donne une petite quantité d'un dérivé nitré qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 185°. C'est le point de fusion du trinitropseudocumène. La petite quantité de matière obtenue n'a pas permis d'en faire l'analyse quantitative.

Ce même carbure, C^9H^{18}, a été bromé par la méthode de M. Gustavson (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1709), action du brome à 0° en présence du bromure d'aluminium. Il s'est formé un dérivé bromé, facile à purifier par cristallisation dans le benzène, puis sublimation. Il se sublime en longues aiguilles blanches fondant à 233°. C'est le point de fusion du tribromopseudocumène. L'analyse montre d'ailleurs l'identité de ces deux corps.

Le carbure C^9H^{18} est donc identique avec l'hexahydropseudocumène retiré des pétroles de Bakou (MARKOWNIKOW et OGLOBLINE, *Journal de la Société chimique russe*, t. XV, p. 331).

Il en résulte que le campholène qui le produit par hydrogénation doit être considéré comme étant du tétrahydropseudocumène.

— Atténuation du venin de vipère par la chaleur et vaccination du cobaye contre ce venin. Note de MM. C. PHISALIX et G. BERTRAND, présentée par M. A. Chauveau.

Les auteurs classiques admettent que le venin de vipère peut être soumis à l'ébullition sans qu'il perde rien de ses propriétés venimeuses.

La similitude des principes actifs de ce venin avec les substances diastasiques rendait déjà cette assertion peu vraisemblable : une etude systématique de l'action de la chaleur a conduit les auteurs à des conclusions opposées. Ils ont en outre reconnu que le venin, traité par la chaleur, est doué de propriétés vaccinantes.

En injection hypodermique sur des cobayes, les auteurs ont constaté que le venin chauffé élève la température. Le venin entier, au contraire, même aux doses faibles de 1/10 de milligramme l'abaisse toujours. Cette hyperthermie est encore plus accentuée avec le venin chauffé à 80° et à 90°. En outre, le venin chauffé vaccine, tandis que le venin entier, même à dose faible, engendre seulement une accoutumance progressive et lente, mais pas de vaccination reelle. Nous nous croyons donc autorisés à formuler les conclusions suivantes ;

Dans les substances toxiques de venin, il y a lieu de distinguer : 1° une substance à action phlogogène, comparable à certaines diastases, à laquelle nous proposons de réserver le nom d'*échidnase* ; 2° une substance à action génerale qui impressionne vivement le système nerveux, trouble le fonctionnement de l'appareil vaso-moteur et suffit pour amener la mort ; ses effets se traduisent chez le cobaye par une hypotherme considérable que les auteurs denomment *échidnotoxine*. Ces deux substances sont considérablement modifiées. sinon détruites, par une température voisine de 75°. Le venin ainsi chauffé acquiert des propriétés vaccinantes, soit parce que la chaleur respecte des substances douées de ces propriétés, soit parce qu'elle en fait naître aux dépens des matières toxiques, mais ces dernières hypothèses exigent de nouvelles recherches.

— De l'utilisation des produits ligneux pour l'alimentation du bétail. Note de M. Emile Mer.

Les feuilles renferment bien plus de matières protéiques que les axes. La teneur de ceux-ci en azote décroît rapidement à mesure qu'ils deviennent plus âgés.

Comme le bois âgé de plus d'un an n'est accepté par le bétail, qu'après avoir été réduit en pulpe et que jusqu'à présent ce broyage est très coûteux, on doit se contenter de récolter les pousses de l'année, ou du moins de ne couper des branches plus âgées que lorsqu'elles portent des pousses de l'année ; encore le diamètre de ces branches ne doit-il pas dépasser un demi-centimètre.

— Observations physiologiques sur le rein de l'Escargot (Helix Pomatia L.). Note de M. Paul Girod.

— Sur les glandes salivaires des Hyménoptères. Note de M. Bordas.

— Sur un Hémiptère aquatique stridulant (Sigara minutissima Lin). Note de M. Ch. Bruyant.

— Sur les relations entre les transgressions marines et les mouvements du sol. Note de M. A. de Grossouvre.

L'auteur déduit de son travail l'existence de nombreux mouvements orogéniques dans la région alpine, pendant toute la durée de l'ère secondaire : à chacun d'eux correspond une transgression. C'est une loi générale qui peut être étendue à d'autres périodes.

— Sur les chances d'obtenir des eaux artésiennes le long de l'oued Igharghar et de l'oued Mya. Note de M. Georges Rolland.

« On sait que M. Jules Cambon, gouverneur général de l'Algérie, a décidé la création, cet hiver, de trois nouveaux postes plus avancés dans l'extrême Sud du Sahara algérien, savoir, d'une part, à Hassi el Homeur et à Hassi Chebaba, à 160 kilom. au sud ouest et à 140 kilom. au sud d'El Goléa, et, d'autre part, à Hassi bel-Heïran, à 110 kilom. au sud-ouest de Ouargla.

« La petite colonne de Bel-Heïran, qui vient de partir d'El Oued (Sud constantinois) sous les ordres du capitaine Pujat, est chargée, en outre, par M. le général de Laroque de rechercher une série de points d'eau à créer le long de la région des *gassi* de l'Igharghar, dans la direction de Timassinin.

« Des appréciations contradictoires ayant été émises au sujet des chances d'obtenir des eaux artésiennes le long de cette ligne si importante et directe de pénétration de l'Algérie vers le Soudan central, je crois utile de donner à cet égard quelques indications, d'après ma connaissance de la géologie et de l'hydrologie de ces régions. J'y ajouterai un aperçu semblable sur les recherches artésiennes que l'on entreprendrait le long de l'oued Mya, autre ligne intéressante de pénétration dans la direction d'In Salah.

« *Oued Igharghar.* — Rien de comparable assurément aux artères artésiennes de l'Oued Rir' et de Ouargla ne saurait être découvert en remontant le bas Igharghar, depuis les environs de Tougourt jusqu'à la région de Timassin. On se trouve cependant encore dans le bassin du bas Sahara, où il existe une diffusion générale et plus ou moins abondante d'eaux artésiennes, au sein des terrains sableux d'atterrissement.

« Et d'abord, à en juger par le grand nombre des puits indigènes, tout le pays qui s'étend du nord au sud, entre les parallèles de Tougourt et de Bel-Heïran, et de l'ouest à l'est, entre l'oued Mya et son prolongement, d'une part, et les premières grandes dunes de l'Erg oriental, d'autre part, possède une nappe continue, légèrement ascendante, à une profondeur de quelques mètres (10 m. en moyenne) sous les dépressions de la surface. Cette nappe est-elle unique, et des sondages auraient-ils chance de rencontrer ici des eaux franchement artésiennes ? Cela n'est pas impossible, au milieu de quelques cuvettes naturelles ; mais on ne saurait y compter.

« Plus au sud, à la hauteur d'Hassi Mokhanza (puits de 5 m. au fond d'un entonnoir), la nappe aquifère doit se trouver à une vingtaine de mètres environ en contre-bas de la surface générale du sol. Au delà, les points d'eau font complètement défaut le long du lit proprement dit du bas Igharghar et de la trouée principale de l'Erg (explorée l'an dernier, pour la première fois, par M. Méry, sur toute sa longueur).

« Quelques points d'eau se rencontrent, plus à l'ouest, entre l'Igharghar et l'oued Mya, mais

deviennent de plus en plus rares vers le sud. On a ensuite, au milieu des dunes, le point d'eau isolé d'Aïn Taïba, où se trouvent deux entonnoirs dont un avec nappe d'eau à 30 m. en contre-bas de la surface. De là, vers le sud, il n'y a plus de point d'eau dans les gassi latéraux de l'Igharghar jusqu'auprès de la hamada crétacée de Tinghert.

« Cependant, cette large zone des grands gazzi de l'Igharghar n'est pas aussi dépourvue d'eau que semblerait l'indiquer l'aridité de sa surface de *reg*. Loin de là, son sous-sol d'atterrissement est partout plus ou moins aquifère ; en tout cas, il renferme la nappe habituelle du bas Sahara, qu'on atteindra en creusant une série de puits ordinaires de profondeurs variables ; La nappe en question doit même être assez abondante ici ; car les massifs de sable du grand Erg règnent tant à l'ouest qu'à l'est et renferment eux-mêmes des quantités considérables d'eaux en réserve, donnant lieu à des infiltrations dans les terrains perméables sous-jacents.

« Quant à obtenir des eaux jaillissantes dans ces parages, il n'y faut pas songer ; mais il en sera tout autrement en s'avançant jusqu'au bord méridional du plateau de Tinghert. En effet, la plaine de Timassinin, qui règne alors le long du pied de la falaise de la Craie moyenne et s'étend le long du haut Igharghar vers l'amont, offre un sous-sol d'alluvions et d'atterrissements des plus riches en eau. On y trouve même des eaux artésiennes, et Timassinin possède un petit puits jaillissant (profondeur, 12 m.

» Cette vaste plaine récolte les eaux non seulement d'une partie du haut Igharghar mais encore d'une série d'affluents, en particulier de la vallée des Igharghare (points d'eau d'Aïn Adjadj, de Tebalbalet, etc.). Elle est, d'autre part, barrée en aval, au sud, par la falaise crétacee de Tinghert, qui retient les eaux du sous-sol et qui, figurant une sorte de rentrant, tend encore davantage à les emprisonner : d'où un bassin artésien local.

» Des sondages artésiens, même très peu profonds, offriraient donc déjà des chances de réussite dans la plaine Timassinin. Mais l'intéressant serait surtout de les poursuivre en profondeur, au travers des terrains crétacés moyens qui règnent sous ses atterrissements et plongent vers le nord ; car on y rencontrerait sans doute, de même qu'à El Golea, une nappe franchement jaillissante vers le bas du massif cénomanien.

» Que si l'on remonte plus au sud le haut Igharghar, on retrouvera dans la plaine de la source d'Amguid un second bassin d'eaux souterraines, sans doute également artésiennes Il y aura lieu d'y poursuivre les recherches artésiennes au travers des terrains dévoniens sous-jacents.

» *Oued Mya.* — Quand de Ouargla on remonte l'oued Mya vers le sud-ouest-sud, on y rencontre une succession de puits ordinaires (profondeurs, 7^{m} à 11^{m}, dans le bas oued Mya), alimentés par les eaux pluviales que cet oued récolte dans son bassin. Les eaux d'écoulement de l'oued doivent aussi s'infiltrer en partie dans les couches perméables d'atterrissement, qui, à partir de Kechaba, constituent le sous-sol de la vallée, et contribuer à la formation de nappes souterraines (sans doute légèrement artésiennes).

» Pourrait-on créer le long de l'oued Mya, grâce aux sondages et à l'irrigation, une série d'oasis nouvelles, ainsi que l'idée en a été émise ? A mon avis, il serait illusoire d'espérer y rencontrer des eaux jaillissantes, sauf exceptions locales ; car je considère que la nappe artésienne proprement dite du bassin de Ouargla cesse bientôt au sud de Sedrata, ne fût-ce que parce que la coupe des terrains change et que la couverture elle-même cesse d'exister ; d'ailleurs, l'accroissement des altitudes vers le sud suffit pour conclure à la diminution de la force ascensionnelle des eaux artésiennes. Aussi, même dans le bas oued Mya, n'obtiendra-t-on, règle générale, que des eaux ascendantes. En amont, dans le haut oued Mya, on ne peut compter que sur des puits ordinaires d'infiltration ; que si l'on poursuit les forages dans les terrains crétacés de la profondeur, les conditions deviendront aussi ingrates qu'onéreuses. A Hassi Inifel, ainsi que je l'avais prévu, on n'a pas trouvé d'eaux artésiennes; à Hassi Chebaba, situé en amont sur un affluent, on en trouverait encore moins.

» Ces réserves faites, une série de puits à bascule, bien aménagés, le long de l'oued Mya, rendraient évidemment de grands services. Ils pourraient même suffire pour la création de quelques oasis indigènes. »

— Sur une relation possible entre la fréquence des orages et les positions de la Lune. Lettre de M. A. Barbey.

Renvoyé à l'abbé Forbin qui avait annoncé un hiver rigoureux. Il y a longtemps qu'Euler avait essayé de tirer quelques résultats des observations météorologiques et constaté qu'il fallait y renoncer.

— M. J. Kiener adresse une note relative au tarissement de la fonction lactée, sous l'action d'ingestions de camphre.

— L'Académie se forme en comité secret et la Section d'Économie rurale, par l'organe de son doyen M. Schlœsing, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Chambrelent :

En première ligne : M. Aimé Girard.

En seconde ligne, par ordre alphabétique : MM. Müntz et Risler.

En troisième ligne, par ordre alphabétique : MM. Laboulbène et Maquenne.

M. Aime Girard, comme nous le verrons dans la prochaine séance, a été nommé à une majorité écrasante : 51 suffrages sur 57.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 10 Janvier 1894

M. Wyss donne lecture du rapport de MM. Wyss et Binder sur l'ouvrage comprenant les tableaux des dérivés de substitution de la naphtaline. Les rapporteurs proposent de décerner à l'auteur une médaille d'argent. Aucune objection n'étant soulevée, cette proposition passera à la séance générale, où le nom de l'auteur sera porté à la connaissance des membres quand la décision du comité sera ratifiée.

A la suite de l'observation que M. Alb. Scheurer a faite au comité de chimie (8 nov. 1893), au sujet d'une note parue dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences (16 oct. 1893), concernant les plombites, M. Bonnet nous a fait savoir qu'il n'attachait pas d'importance aux réactions colorées, signalées par lui, et que c'est la substitution d'un oxyde métallique, au mordant de plomb, par double décomposition sur le tissu, qu'il considère comme formant le point important de sa publication. — L'observation de M. Alb. Scheurer ne visait que les réactions colorées des plombites, et il n'a jamais eu l'intention de contester à M. Bonnet la priorité concernant le mordançage par substitution qu'il a imaginé.

M. Grandmougin lit une note de M. Kopp sur le *crêpage de la laine*. M. Kopp obtient le crêpage en traitant le tissu dans un bain bouillant de sulfate de zinc, pesant 23° Bé. D'après l'auteur, le « bouillonné » produit par cette opération, doit résister au blanchiment et à l'impression sans subir aucune altération ni aplatissement du relief.

La nécessité d'employer du sulfate de zinc en si grande quantité est discutée par MM. Jeanmaire, Binder et Grosheintz, qui émettent l'opinion qu'on peut arriver au même résultat par l'eau bouillante seule. Le crêpe, en effet, est fabriqué avec des filés d'une torsion spéciale. Ces filés sont maintenus rigides par la présence du parement ; dès que celui-ci disparaît, le rétrécissement a lieu et en même temps se dessine le relief, le bouillonné qui constitue le caractère du crêpe.

M. Binder est prié de faire cet essai sur un échantillon de crêpe écru joint à la note de M. Kopp, et de présenter les observations à la prochaine séance.

M. Grandmougin donne lecture d'une note de MM. Kopp et Grandmougin sur l'*Acétine*. Cette note, en raison de l'intérêt qu'elle présente, sera insérée au Bulletin.

Le comité demandera l'impression d'une note de M. Horace Kœchlin sur les *enlevages et réserves sur soie*. L'auteur y passe en revue la réserve grasse, les réserves et enlevages à l'étain ou au zinc, les réserves à l'émétique sous couleurs au tannin, les enlevages sur noir d'aniline, les enlevages à l'acide chromique sur indigo et les réserves sous bleu de cuve.

Un pli cacheté (n° 748) déposé par M. Pokorny à Neunkirchen, le 19 octobre 1893, et ouvert le 27 décembre 1893, contient un travail sur la formation du vert de résorcine sur tissu de coton ou de laine. Après avoir pris connaissance de cette note, le comité en demande l'impression. Le principe de ce procédé consiste à préparer le tissu avec un mélange de résorcine et d'un sel de fer, et à former le vert par un passage d'acide nitreux.

CORRESPONDANCE

Paris, le 20 Février 1894.

Monsieur le Dr Hahn, Bibliothécaire de la Faculté de Médecine de Paris.

Monsieur,

Puisque « les crédits de la Bibliothèque sont insuffisants et ne vous permettent pas de payer cette année l'abonnement du *Moniteur Scientifique* », je vous prierai de me retourner les Nos de Janvier et Février que vous avez déjà reçus.

Il est fâcheux que vous sacrifiiez aussi facilement une collection dans laquelle les recherches de Selmi sur les alcaloïdes cadavériques (médecine légale), les médicaments comme le salicylate de soude, le sulfonal, etc..., ont été complètement décrits *cinq ou six ans* avant que le public médical français ait songé à s'en occuper.

Si la Faculté de Médecine de Paris n'a pas le sou pour renouveler ses abonnements, vous apprendrez sans doute avec plaisir que la Faculté de Médecine de Bucharest, que le Doyen de la Faculté de Médecine de Valladolid, de la Faculté de Pharmacie de la Havane, sans compter le plus grand nombre des Facultés d'Italie dont l'ardeur scientifique est en raison inverse de leurs ressources financières, ont déjà renouvelé leurs abonnements.

Veuillez agréer, Monsieur, mes salutations empressées.

Dr G. QUESNEVILLE.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 628 AVRIL Année 1894

SUR L'ORIGINE DE L'EAU OXYGÉNÉE ATMOSPHÉRIQUE

Par **M. A. Bach**

Dans le très intéressant Mémoire que nous publions plus loin, M. Em. Schœne est amené à envisager la question de savoir quelle est l'origine de l'eau oxygénée de l'air et des produits de condensation atmosphériques. Sans insister sur les différentes faces de cette question, il se borne à énoncer l'avis que l'oxydation, sous l'influence de la radiation solaire, de différentes substances organiques, essentielles et volatiles, qui sont exhalées par les plantes, pourrait être une des sources de l'eau oxygénée atmosphérique. On connaît, en effet, un certain nombre de substances qui, exposées à la radiation solaire en présence d'eau et d'air, fournissent de l'eau oxygénée. M. Schoene justifie, d'autre part, sa manière de voir par l'existence, établie par lui, d'un rapport intime entre l'action de la radiation et l'apparition d'eau oxygénée dans l'air et les produits de condensation atmosphériques, et sur le fait que la période de production maximum d'eau oxygénée correspond au mois de juillet, c'est-à-dire coïncide avec l'époque où les plantes sont en plein développement.

Sans entrer dans la discussion de cette hypothèse, ni dans celle de quelques autres qui ont été avancées sur ce sujet à différentes époques, je me permets d'utiliser les faits établis par M. Schoene pour donner à l'origine de l'eau oxygénée atmosphérique une autre explication.

Dans un mémoire publié ici-même au mois de septembre dernier (1), j'ai donné sur le mécanisme chimique de la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de la radiation solaire, une nouvelle hypothèse, qui me semble jeter quelque lumière sur la formation de l'eau oxygénée dans l'air atmosphérique.

Je crois nécessaire de rappeler ici les grandes lignes de mon hypothèse.

Diverses considérations m'ont conduit à supposer que, par analogie avec l'acide sulfureux qui, sous l'influence de la radiation solaire, se décompose suivant l'équation :

$$3SO^3H^2 = 2SO^4H^2 + S + H^2O$$

l'acide carbonique hydraté subit, dans les mêmes conditions, une décomposition dans le sens de l'équation :

$$3CO^3H^2 = 2CO^4H^2 + \boxed{C + H^2O}$$

Le groupement $\boxed{C + H^2O} = CH^2O$ ne peut être que l'aldéhyde formique (2). Quant au composé CO^4H^2, analogue à SO^4H^2, il n'est autre que l'acide percarbonique hydraté, qui répond à l'anhydride percarbonique CO^3.

La composition même de cet acide percarbonique laisse prévoir qu'il doit être très instable

(1) *Recherches sur le mécanisme chimique de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle* : *Moniteur Scientifique*, *Septembre* 1893, pages 669 à 685.

(2). Il existe certaines expériences qui mettent en évidence la tendance que manifeste le carbone *chimiquement combiné*, à s'hydrater toutes les fois qu'il est mis en liberté de ses combinaisons en présence d'eau. C'est ainsi, par exemple, qu'en traitant de la fonte blanche (carbure de fer) par une solution de sulfate de cuivre, le fer déplace ce dernier métal de sa solution, et il en résulte un mélange de charbon et de cuivre. Vient-on à traiter ce mélange par une solution de perchlorure de fer, le cuivre entre en solution, la réaction ayant lieu suivant l'équation

$$Fe^2Cl^6 + Cu^2 = 2FeCl^2 + 2\ CuCl.$$

On obtient ainsi une masse charbonneuse qui retient de l'eau d'hydratation, même après une dessiccation prolongée à 100°

et que, spontanément, ou sous l'influence des substances avec lesquelles il vient en contact, il doit se décomposer en anhydride carbonique, eau et oxygène, très probablement, avec formation d'eau oxygénée comme produit intermédiaire :

$$2CO^4H^2 = 2CO^2 + 2H^2O^2 = 2CO^2 + 2H^2O + O^2$$

L'ensemble de ces réactions, à savoir :

$$3CO^3H^2 = 2CO^4H^2 + CH^2O = 2CO^2 + 2H^2O^2 + CH^2O = 2CO^2 + 2H^2O + O^2 + CH^2O$$

donne un résultat qui est parfaitement conforme à l'équation bien connue :

$$CO^2 + H^2O = O^2 + CH^2O$$

par laquelle M. Ad. Baeyer exprime la réduction de l'acide carbonique, sous l'action de la radiation solaire, dans les parties vertes des plantes.

Pour ce qui concerne les preuves expérimentales que j'ai apportées à l'appui de mon hypothèse, je ne puis que renvoyer le lecteur à la partie expérimentale de mon Mémoire original. Il me suffira de dire ici que je crois avoir démontré d'une façon concluante le dédoublement de l'acide carbonique sous l'action de la radiation solaire, en un corps oxydant et un corps réducteur, et que, par mon expérience avec la diéthylaniline (formation d'un colorant violet), je suis arrivé à établir que ce corps réducteur était de l'aldéhyde formique.

Comme, dans les conditions de cette expérience, l'oxygène ordinaire ne suffisait pas pour produire l'effet que j'ai obtenu, il est évident que le corps oxydant qui résultait de la décomposition de l'acide carbonique, ne pouvait être que l'acide percarbonique, ou son produit de décomposition, l'eau oxygénée.

Si, comme il y a tout lieu de le croire, mon hypothèse est exacte, l'origine de l'eau oxygénée atmosphérique s'explique d'une façon très simple. L'eau oxygénée résulte de la décomposition de l'acide percarbonique qui, lui-même, prend naissance dans le dédoublement de l'acide carbonique sous l'influence de la radiation solaire. En se plaçant à ce point de vue, les observations de M. Schoene reçoivent une interprétation très rationnelle. Si les quantités, tant diurnes qu'annuelles, d'eau oxygénée dans l'air et les dépôts atmosphériques, augmentent avec la hauteur du soleil au-dessus de l'horizon, pour atteindre le maximum au mois de juillet, c'est parce que le taux de décomposition de l'acide carbonique est une fonction de la durée et de l'intensité de l'irradiation (1). Plus l'irradiation est prolongée, plus elle est intense, plus il se forme d'acide percarbonique, plus on trouve d'eau oxygénée dans l'air. Il est intéressant de noter que, suivant Sachs (2), le maximum d'assimilation d'acide carbonique par les plantes à chlorophylle, correspond précisément au mois de juillet. Le parallélisme entre ces deux phénomènes d'ordre apparemment différent est-il tout à fait fortuit ?

L'acide percarbonique libre — si toutefois il peut exister comme tel — doit, d'après sa composition, donner les mêmes réactions que l'eau oxygénée. Les deux corps ont parfaitement pu être confondus l'un avec l'autre dans les recherches analytiques, de même que l'anhydride percarbonique (CO^3) a pu souvent être confondu avec l'ozone. Par conséquent, l'existence de ce corps a très bien pu passer jusqu'ici inaperçue. Quant à l'autre produit de dédoublement de l'acide carbonique, l'aldéhyde formique, il doit nécessairement échapper à l'analyse, d'abord parce qu'il n'existe pas de réactif suffisamment sensible pour le déceler dans l'air, ensuite parce que ce corps possède au plus haut degré la faculté de se combiner à d'autres substances, et notamment à l'ammoniaque.

Mon hypothèse sur l'origine de l'eau oxygénée atmosphérique donne cependant prise à une objection qui semble à première vue très importante. S'il est vrai que l'acide carbonique se décompose sous l'influence de la radiation solaire, en donnant indirectement naissance à l'eau oxygénée, pourquoi cette décomposition ne se produit-elle pas en grandes quantités, pourquoi ne trouve-t-on dans l'air que des traces minimes d'eau oxygénée, alors que, logiquement, il faudrait s'attendre à trouver, d'une part d'énormes quantités d'eau oxygénée, et d'autre part, des quantités non moins énormes d'aldéhyde formique ?

Je n'éprouve aucune difficulté à répondre à cette objection.

Ainsi que je l'ai démontré dans mon Mémoire cité plus haut, deux conditions sont essentielles pour la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de la radiation solaire : 1° un milieu susceptible d'absorber certaines radiations, de se charger de leur énergie et d'utiliser celle-ci pour une action chimique définie (décomposition de l'acide carbonique) ; et 2° la présence de substances capables d'immobiliser — ne serait-ce que momentanément, en formant des corps peu stables — les produits de dédoublement de l'acide carbonique, et d'empêcher de cette manière la reversion de la réaction (réoxydation de l'aldéhyde formique en

(1) Pour les plantes, il existe une intensité-limite d'insolation, au delà de laquelle l'assimilation de l'acide carbonique cesse, par suite de l'action destructive que la radiation par trop intense exerce sur certains tissus végétaux.

(2) *Vorlesungen über Pflanzenphysiologie*, 1877. Je cite de mémoire.

acide carbonique). Or, si les plantes à chlorophylle présentent, pour ainsi dire, un appareil parfait pour la décomposition de l'acide carbonique, sous l'action de la radiation solaire, la nature, en dehors de ces plantes, ne réalise que très rarement et dans une mesure très limitée les conditions nécessaires pour une décomposition appréciable de l'acide carbonique dans l'air. Il m'est impossible de me prononcer avec certitude sur la nature de ces conditions. Je me permets cependant d'exprimer l'avis que, très probablement, elles ne sortent pas du cadre indiqué plus haut. Peut-être est-ce un état particulier de l'atmosphère à proximité du sol couvert de végétation, état particulier qui détermine l'absorption partielle de certaines radiations et la décomposition de quantités minimes d'acide carbonique ; peut-être aussi la présence de certaines substances dans l'atmosphère n'est-elle pas étrangère à cette décomposition. Toutefois, il est évident que cette décomposition ne peut être que très limitée.

Si j'ajoute encore que l'eau oxygénée formée est décomposée par la radiation solaire ellemême, et par une foule de substances qui se trouvent en partie dans l'air, on concevra facilement qu'il ne faille pas s'attendre à trouver dans l'air et les produits de condensation atmosphériques, autre chose que des traces de ce corps.

Mon hypothèse sur le mécanisme chimique de la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de la radiation solaire peut d'une autre manière encore rendre compte de la présence d'eau oxygénée dans l'air. On sait que les plantes renferment de l'eau oxygénée, et mon hypothèse donne une explication satisfaisante de ce fait. Comme cette substance se trouve dans l'air à l'état de vapeur, ne pourrait-on pas supposer que, formée au sein des plantes, elle est en partie entraînée dans l'air par la vapeur d'eau et les gaz exhalés par celles-ci ? Je me borne à signaler cette source possible de l'eau oxygénée atmosphérique.

En terminant, je voudrais dire quelques mots des expériences que j'ai faites dans le but de préparer le sel sodique de l'acide percarbonique.

En partant de la supposition que, dans l'action de l'acide carbonique sur le bioxyde de baryum, il se forme d'abord de l'acide percarbonique, qui se décompose ultérieurement en anhydride carbonique et eau oxygénée, j'ai fait passer un courant d acide carbonique dans un ballon contenant du bioxyde de baryum et de l'eau, et entouré de glace. Au bout de une heure à 2 heures, le liquide clair a été transvasé dans un entonnoir à robinet bien refroidi, agité avec de l'éther également refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant ; la solution éthérée a été rapidement filtrée sur un filtre entouré de glace, dans un ballon placé dans un mélange réfrigérant, et traitée lentement par une solution alcoolique et bien refroidie de soude caustique. Il s'est déposé, sous forme de lamelles nacrées, un corps qui contenait à la fois de l'acide carbonique et de l'oxygène actif, et qui, par l'addition d'eau, entrait en solution en dégageant de l'oxygène. Malheureusement, il m'a été jusqu'à présent impossible de faire une analyse exacte de ce corps. Dès qu'on cherche à le séparer par filtration du mélange éther-alcool, il se décompose avec dégagement de gaz, et il reste sur le filtre une masse poreuse de carbonate de soude.

Pour le moment, je ne saurais dire avec certitude si ce corps est bien du percarbonate de soude, ou simplement un mélange de peroxyde de sodium et de carbonate de soude.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France.

(Suit le texte du Mémoire de M. Schoene auquel nous nous faisons allusion plus haut).

Sur l'existence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère

Par **M. Em. Schoene**

(*Berichte der Deutsch. Chem. Ges.*, 1893, n° 19, p. 3011).

Différents expérimentateurs (Meissner, Schœnbein, H. Struve, Werner Schmid et Goppelsroeder) ayant, depuis 1863, démontré avec certitude la présence d'eau oxygénée dans les produits de condensation atmosphériques, à différents endroits de la surface terrestre, j'entrepris, dans les années 1874 et 1875, aux environs de Moscou, des recherches systématiques et étendues, dans le but de déterminer les lois qui président aux variations des quantités d'eau oxygénée que l'on trouve dans l'atmosphère et ses dépôts (1).

En 1889, M. L. Ilosvay de N. Ilosva (2) publia une série d'expériences tendant à prouver que l'air et ses produits de condensation ne renferment ni eau oxygénée, ni ozone, et crut pouvoir affirmer que les réactions qui avaient permis de conclure à l'existence de ces corps, étaient simplement dues à l'acide azoteux contenu dans l'air. Pour démontrer la présence de

(1) *Berichte*, t. VII, p. 1693 ; t. II, pp. 481, 561, 874 et 1028. Voir aussi le travail de S. Kern (*Chemical News* t. XXXVII. p. 35, 1878), qui a fait quelques observations aux environs de St-Pétersbourg.

(2) *Bull. Soc. Chem.* [3], t. II, pages 347, 351, 357, 360, 377, 388, 666, 734, 736, 738 et 741.

cet acide, il se servit de la réaction caractéristique et extrêmement sensible de Griess (1), basée sur l'emploi de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine.

Dans ce Mémoire, je me bornerai à réfuter les assertions de M. Ilosvay de N. Ilosva qui ont trait à l'eau oxygénée de l'air et à ses réactions.

Les arguments que M. Ilosvay de N. Ilosva produit contre l'existence de l'eau oxygénée atmosphérique sont en substance les suivants :

I. Les réactions avec l'iodure de potassium, l'amidon et le sulfate ferreux, ainsi qu'avec la teinture de gayac et l'extrait de malt, réactions dont on se sert d'ordinaire pour démontrer la présence d'eau oxygénée dans l'air, ne seraient pas caractéristiques, parce que l'acide azoteux serait aussi à même de les provoquer.

II. Les réactifs qui, suivant M. Ilosvay de N. Ilosva, seraient seuls caractéristiques de l'eau oxygénée, n'auraient jamais indiqué la présence de celle-ci dans l'air atmosphérique.

III. On ne connaîtrait pas de processus chimique qui pût déterminer la formation d'eau oxygénée ou d'ozone dans la nature.

IV. Dans la combustion vive, il ne se formerait point d'ozone ; quant à l'eau oxygénée, elle ne se formerait que dans des conditions telles, que son passage dans l'air serait impossible.

V. Finalement, comme argument principal, M. Ilosvay produit le résultat négatif d'une expérience, qu'il semble considérer comme une sorte *d'experimentum crucis,* et par laquelle il croit avoir démontré d'une façon concluante l'absence d'eau oxygénée et d'ozone dans l'atmosphère.

Examinons ces arguments de plus près.

I. *L'iodure de potassium-amidon-sulfate ferreux ne serait pas un réactif caractéristique de l'eau oxygénée.* Cette assertion est neuve. De nombreux chimistes se sont servis de ce réactif pour la recherche de petites quantités d'eau oxygénée, dans la ferme conviction qu'il est tout à fait caractéristique. Si cette conviction, basée sur des recherches expérimentales soignées, est déclarée erronée, on a le droit d'exiger que l'erreur soit démontrée par des recherches expérimentales non moins soignées. Or, dans le Mémoire de M. Ilosvay de N. Ilosva, on chercherait en vain ces données expérimentales.

Il ne donne qu'une seule expérience, à savoir (p. 364) :

Dans une solution titrée d'azotite de potasse, il a mis en liberté l'acide azoteux par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfureux à 2 °/₀, et, après y avoir ajouté de l'iodure de potassium, de l'amidon, et une goutte d'une solution étendue de sulfate ferreux, il a trouvé qu'en opérant ainsi, on pouvait « constater tout aussi bien une-6-millionième partie de l'hydrate d'acide azoteux avec (?) la demi-millionième partie du peroxyde d'hydrogène ». On ne comprend pas dans quel but M. Ilosvay avait ajouté, dans cette expérience, du sulfate ferreux à son réactif. Ainsi que l'on sait, l'acide azoteux *libre* est capable à lui seul, sans le concours d'un « excitant » tel que le sulfate ferreux, de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium. Au contraire, l'addition de sulfate ferreux diminue, dans ce cas, la quantité d'iode mis en liberté, comme il est facile de s'en assurer par une expérience directe. L'eau oxygénée *neutre* diffère précisément de l'acide azoteux libre, de l'ozone, du chlore, etc., en ce que — à l'état de dilution dont il est question — elle ne met pas en liberté l'iode *immédiatement* (2), mais bien après addition de sulfate ferreux. C'est cette différence qui caractérise l'eau oxygénée.

En ce qui concerne la sensibilité de cette réaction, M. Ilosvay de N. Ilosva croit que celle-ci ne permet pas de déceler la présence de quantités d'eau oxygénée inférieures à un deux millionième (0 gr. 0005 au litre). Il s'appuie sur le *Traité de Chimie* de MM. Willm et Hanriot (t. 1, p. 200) qui, de leur côté, ont simplement reproduit une assertion de Schœnbein (3). Mais les données analytiques de celui-ci ne doivent être accueillies que sous bénéfice d'inventaire, vu que les dosages quantitatifs n'étaient pas, comme on sait, son côté fort (4). J'ai déterminé un grand nombre de fois, par des méthodes exactes, la limite de sensibilité de cette réaction, et cela en présence de nombreuses personnes qui, en s'aidant d'un essai-témoin, pouvaient reconnaître avec certitude la coloration provoquée dans ce réactif par un vingt-millionième (0 gr. 00005 par litre) d'eau oxygénée. Les expérimentateurs qui ont l'habitude de ce réactif reconnaîtront encore un vingt-cinq millionième (0 gr. 00004 par litre) d'eau oxygénée, mais, naturellement, à condition d'opérer correctement.

---

(1) P. Griess : *Berichte*, t. XII, p. 426 ; Comparer : P. Weselsky et Benedikt : *Berichte*, t. XII, p. 228, et A. Percy Smith : *Chem. Centralblatt*, 1877, p. 1267. — M. Ilosvay de N. Ilosva prétend qu'avec ce réactif on peut déceler dans un liquide *un-billionième* (!) d'acide azoteux. D'après mes expériences, la limite de sensibilité est située plus haut, à savoir, entre un centmillionième et un millemillionième.

(2) Voir à ce sujet mon travail publié dans les *Annalen der Chemie*, t. LII, p. 228. Ce travail a évidemment échappé à l'attention de M. Ilosvay, ainsi que celui qui traite de la méthode colorimétrique que j'ai proposée pour le dosage quantitatif de l'eau oxygénée (*Zeitschr. f. An Ch.*, t. XVIII, p. 151, 1879).

(3) Schœnbein, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LXXIX, p. 66, 1860.

(4) Voir, E. Nagenbach : *Christian Friedrich Schoenbein*, Bâle, 1868, p. 15.

D'ailleurs, M. Ilosvay de N. Ilosva aurait observé que les vieilles solutions d'eau oxygénée seraient plus sensibles envers l'iodure de potassium, l'amidon et le sulfate ferreux, que les solutions fraîches : dans celles-là, il serait encore possible de déceler un cinq-millionième (0 gr. 0002 par litre) d'eau oxygénée. Mais il attribue ce phénomène à l'absorption d'acide azoteux de l'atmosphère. Ceci est déjà tout à fait extraordinaire, étant donné que l'eau oxygénée et l'acide azoteux réagissent énergiquement l'un sur l'autre avec formation d'eau et d'acide azotique, c'est-à-dire de produits qui, loin d'augmenter la sensibilité de la solution, ne peuvent, au contraire, que là diminuer.

Mais, même en admettant que l'acide azoteux *libre* donne avec l'iodure de potassium, l'amidon et le sulfate ferreux la même réaction que l'eau oxygénée, on ne voit pas trop pourquoi ce fait infirmerait les résultats de la recherche de l'eau oxygénée dans l'air. L'air *normal*, pris à une distance suffisante des grandes villes, des centres manufacturiers, des volcans, etc., ne peut contenir d'acide libre, vu que des milliers d'analyses exactes des dépôts atmosphériques, analyses effectuées dans de nombreuses stations en Allemagne, en Italie, en Belgique (Gembloux), en Angleterre (Rothamsted) et en France (Montsouris), ont démontré que la quantité d'azote ammoniacal dans les dépôts atmosphériques, est en moyenne trois fois plus grande que celle d'azote nitrique (1). L'acide azoteux ne peut donc exister dans l'air normal qu'à l'état d'azotite d'ammoniaque *neutre*. Que ce dernier puisse donner la même réaction que l'eau oxygénée avec l'iodure de potassium, l'amidon et le sulfate ferreux, M. Ilosvay de N. Ilosva lui-même ne l'affirme pas.

En ce qui concerne le deuxième réactif, non moins caractéristique, et encore plus sensible, par lequel on a démontré avec pleine certitude l'existence de l'eau oxygénée atmosphérique, c'est-à-dire la combinaison *gayac-diastase* (2), M. Ilosvay de N. Ilosva a, à son endroit, des notions tout à fait erronées. Il dit (p. 380) : « ....J'ai observé qu'en mêlant à la solution du peroxyde d'hydrogène un peu de la teinture de gaïac, puis de l'extrait de malt, la couleur blanche se transforme bien en bleu, mais que cette transformation a lieu également avec de l'eau pure, en agitant la solution avec l'air, et mieux encore en opérant avec la solution d'azotite de potassium étendue.... »

Cette assertion montre que M. Ilosvay de N. Ilosva n'a évidemment pas fait attention à quelques circonstances dont il aurait tenu compte s'il avait mieux connu la bibliographie de cette question en général, et celle qui se rattache à l'étude de la résine de gayac en particulier (3).

La coloration bleue obtenue par l'addition d'extrait de malt à de *l'eau pure* tenant en suspension de la résine de gaïac, pouvait être due :

1° A ce que M. Ilosvay n'a pas préparé sa teinture de gayac dans les conditions voulues

---

(1) A. Petermann et J. Graftian : *Bullet. de la Station agr. de Gembloux*, n° 52, p. 126, et Ch. Centr., 1893, t. II, o. 110.

(2) Je substitue le mot *diastase* à l'expression usuelle « extrait de malt » en me basant sur les recherches de C. J. Lintner (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. XXXIV, p. 378, 1886 ; *Moniteur Scientifique*, 1886, p. 000), et sur celles de MM. J. Egoroff et N. Lubavine (*Journal de la Société Physico-Chimique Russe*, t. XXV, pp. 80 et 86, 1893.)

(3) Je donne ici la bibliographie de la question :

C. J. Schoenbein ; *Pogg. An.*, t. LXVII, pp. 97, 99, 223 (1846) ; t. LXXIII, p. 490 ; t. LXXV, p. 352 (1848). — *Ueber einige Reihen Chemischer Berruhrungswirkungen*, Munich, 1856, p. 4 à 23, ou *Abghdlg d. k. bayer Akad.*, Cl. II, t. VIII, division I ; — *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LII, p. 143 ; t. LIII, p. 70 (1851) ; t. LXXV, p. 79 (1858) ; t. LXXXVI, p. 82 (1862) ; t. LXXXIX, p. 325 (1863) ; t. XCVIII, pp. 72, 262 (1866) ; t. CII, pp. 148, 156, 157, 164 (1867) ; t. CV, p. 219 (1868) ; t. CVI, p. 257 (1869).

G. Osann. — *Pogg. Ann.*, t. LXVII, p. 372 (1846) ; t. LXXXII, p. 540 (1851) ; — *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LIII, p. 52 (1851).

Van den Broek : *Scheikundige Onderzoekingen*, t. V, p. 210 (1849) et p. 226 (1850).

L. E. Jonas : *Arch. Pharm.*, t. LXIX, p. 20 (1852).

Arnaudon : *Cimento*, t. VIII, p. 281 (1858).

H. Schiff : *Ann. d. Chem.*, t. CXX, p. 208 (1861).

W. Haedlich : *Journ. f. prakt Ch.*, t. LXXXVII, p. 385 (1862). Dans ce travail on trouve la bibliographie complète de la résine de gaïac (jusqu'en 1862).

F. V. Jodin : *Compt. rend.*, t. LIX. p. 857 ; *Journ. pharm.*, [4], *t.* I, p. 55 (1864) ; — Al. Schmidt : *Haematologische Studien*. *Dorpat*, 1865, pp. 14, 17, 21, 39, 62 et 101.) — Ed. Schaer : *Wittstein's Vierteljahr. f. pr. Pharm.*, t. XVIII, p. 508 (1869) ; t. XXII, p. 454 (1873) ; *Berictche d. Deutstch Ch. G.*, t. III, pp. 21, 24 (1870), *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XIII, p. 7 (1874).

Schoene : *Zeitschr. f. Anal. Ch.*, t. IX, p. 210 (1870).

H. Struve : *Ber. d. Munch. Akad. d. Wiss*, 1872.

E. Rennard : *Zeitschr f. Anal. Ch.*, t. XIII, p. 111 (1874).

Almen : *Zeitschr. f. Anal. Ch.*, t. XIII, p. 104 (1874).

R. Röttger : *Zeitschr. f. Anal. Ch.*, t. XV, p. 116 (1875).

C. J. Lintner : *Journ. f. prakt. Ch.*, t. XXXIV, p. 392 (1886).

A. Vitali : *Chem. Centr.*, 1887, p. 1529 ; — *Ann. Chim. et Pharm.*, t. VII, p. 58, et *Jahresb. d. Chem.*, 1888, p. 2434.

N. Kovalevsky : *Centralblad Wissensch.*, t. XXVII, p. 66, et *Chem. Centr.* [4], t. I, p. 289 (1889).

E. A. Andrews : *Pharm. Jovrn. and Transact.*, t. XXII, p. 642, et *Chem. Centr.* [4], t. IV, p. 454 (1892).

soit qu'il n'ait pas pris son échantillon de résine au milieu d'un gros morceau, soit qu'il ait employé pour la dissolution, de l'alcool exposé à l'action du soleil ;

2° A ce qu'il s'est servi pour la réaction d'une solution qui n'était pas fraîchement préparée ;

3° A ce que la réaction a été opérée dans une atmosphère qui contenait de petites quantités d'ammoniaque ;

4° A ce que le mélange a été exposé à l'action de la lumière ;

5° A ce que l'extrait de malt contenait une de ces substances qui déterminent la coloration du gayac.

Toutefois, mes anciennes expériences, ainsi que celles que j'ai effectuées récemment avec le plus grand soin, ont démontré que l'émulsion obtenue avec une teinture fraîchement et convenablement préparée de gayac, et avec de l'eau pure, et additionnée ensuite d'une solution convenable de diastase, ne se colorait point pendant des heures à la lumière diffuse, et pendant des journées entières à l'obscurité.

Si M. Ilosvay de N. Ilosva a obtenu une coloration encore plus forte de la résine en ajoutant à la teinture une solution étendue d'azotite de potasse, c'est que ce sel contenait probablement de l'alcali libre, dont la plus petite quantité suffit pour colorer la résine en bleu verdâtre, et cela indépendamment de la présence ou de l'absence de diastase.

L'azotite d'ammoniaque neutre (préparé en mélangeant quantités équivalentes d'azotite d'argent et de chlorure d'ammonium) n'exerce aucune action sur la teinture de gayac, même en présence de diastase.

Par contre, l'acide azoteux *libre*, ainsi que l'ozone, le chlore, etc., colore la résine de gayac, *sans le concours de la diastase*, et diffère en cela nettementide l'eau oxygénée, qui ne colore la résine qu'en présence de la diastase, des globules sanguins ou autres « excitants ».

En ce qui concerne la sensibilité de ce réactif, j'avais trouvé antérieurement qu'il permet de décéler un vingt-millionième d'eau oxygénée (0 gr. 00005 par litre). Si l'on remplace l'extrait de malt aqueux par un mélange de 25 parties d'eau et de 1 partie d'une solution glycérique de diastase (proposée par A. Stutzer et utilisée par C. Faulenbach (1), pour amener l'amidon en solution, on est à même de reconnaître avec certitude trois cent-millionièmes d'eau oxygénée (0 gr. 00003 par litre). Avec de l'habitude, on peut encore arriver à reconnaître 2 cent-millioniémes, en s'aidant d'un essai-témoin.

Ces deux réactifs sont donc, contrairement aux assertions de M. Ilosvay de N. Ilosva, tout à fait appropriés à la recherche de l'eau oxygénée, soit dans les dépôts atmosphériques naturels, soit dans la rosée (ou givre) artificielle, que l'on prépare pour démontrer la présence de vapeur d'eau oxygénée dans l'air atmosphérique.

Je me suis donné la peine — qui paraîtra peut-être inutile à ceux qui connaissent bien les réactions de l'eau oxygénée — de soumettre à une nouvelle vérification approfondie les propriétés caractéristiques de ces deux réactifs, et notamment la manière dont ils se comportent avec l'acide azoteux libre et combiné. Les résultats de mes recherches seront publiés dans un journal dédié à la chimie analytique. J'indiquerai à cette occasion avec tous les détails nécessaires, le mode opératoire qu'il faut suivre pour la recherche de l'eau oxygénée dans les eaux atmosphériques à l'aide de ces réactifs.

II. — Comme deuxième argument contre l'existence de l'eau oxygénée atmosphérique, M. Ilosvay de N. Ilosva avance le fait qu'elle ne peut pas être démontrée par les réactifs qu'il considère comme les seuls caractéristiques. Proprement dit, il ne reconnaît qu'un seul réactif caractéristique et sûr : c'est la dissolution de l'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré. Il n'admet la réaction acide chromique-éther, que dans le cas où l'absence d'ozone est constatée ; encore laisse-t-il subsister quelque doute sur le degré de confiance qu'elle mérite.

Je puis de mon côté confirmer que, par ces deux réactifs, on ne réussit pas à démontrer la présence d'eau oxygénée dans les dépôts atmosphériques naturels et artificiels, et cela pour une raison très simple : c'est que ces réactifs ne sont pas suffisamment sensibles.

M. Ilosvay de N. Ilosva a trouvé (p. 364) que par l'acide titanique, il est impossible de décéler une quantité d'eau oxygénée inférieure à un quatre-vingt-dixmillième (2) ; avec l'acide chromique et l'éther, cette quantité n'est que de 1/8500.

Or, dans mes expériences effectuées aux environs de Moscou en 1874 et 1875, je n'ai

(1) C. Faulenbach : *Zeitschr. f. physiol. Ch.*, t. 7, p. 510 et *Zeitschr. f. An. Ch.*, t. 23, p. 247 (1884). D'après G. Gustavson, il est mieux, pour préparer la solution glycérique de diastase, d'employer du malt sec et moulu, au lieu du malt vert proposé par Faulenbach. Une telle solution conserve son pouvoir diastasique pendant des années.

(2) En employant ce réactif (TiO^2) dans des conditions de précision voulues, j'ai réussi à déterminer une quantité de dix fois environ inférieure ; mais même dans ce cas, la sensibilité du réactif n'est pas assez grande pour décéler l'eau oxygénée atmosphérique,

jamais trouvé plus de 0 gr. 0012 d'eau oxygénée par litre d'eau atmosphérique, soit un peu plus d'un millionième, et encore cette proportion n'a été constatée que deux fois, sur plus de 500 dosages. Même en admettant qu'en Hongrie, où M. Ilosvay a fait ces expériences, l'eau de pluie contienne dans des cas rares une quantité un peu plus forte de peroxyde d'hydrogène, cette quantité n'atteindra sûrement pas la limite où commence la sensibilité de l'acide titanique (1).

III. — Comme une autre preuve contre l'existence d'eau oxygénée et d'ozone dans l'air atmosphérique M. Ilosvay cite le fait qu'on ne connaît pas de processus — du moins, avec certitude — par lequel ces deux corps pourraient se former dans la nature.

En ce qui concerne l'ozone, M. Ilosvay a trouvé que celui-ci ne se formait pas par l'évaporation de l'eau de pluie artificielle. Mais il ne dit, ni comment l'expérience a été effectuée, ni par quel moyen la non-formation d'ozone a été démontrée.

Il exclut également *à priori* la formation d'ozone dans la nature par la combustion lente, parce que le maximum d'ozone se trouverait alors à proximité de la surface terrestre, ce qui n'est pas le cas. Dans ce raisonnement, M. Ilosvay s'appuie d'une façon inattendue sur l'autorité de deux chimistes (Hartley et Scoutetten) qui appartiennent aux défenseurs les plus ardents de l'ozone atmosphérique. Au reste, les preuves *à priori* ne sont pas de mise dans les sciences exactes.

Que, dans la décharge électrique par la foudre, il se forme des oxydes d'azote, et non de l'ozone, je ne le nie pas. M. Ilosvay admet la formation d'ozone par la décharge obscure ; cependant, à l'hypothèse de la présence constante d'ozone dans l'atmosphère, il oppose la question : « La décharge obscure est-elle constante ? » La réponse à cette question nous est encore due.

En admettant qu'on ne connaisse pas de sources d'ozone dans la nature, cette circonstance ne peut cependant être considérée comme un argument contre son existence dans l'air. Nous ne connaissons pas l'origine de milliers de choses qui existent dans la nature. Cependant, personne ne révoque pour cela en doute leur existence, pourvu que celle-ci puisse être démontrée par des moyens sûrs. De même, la question de l'existence d'eau oxygénée et d'ozone dans l'air est décidée, non pas par des considérations sur les sources possibles de ces substances, mais par des méthodes de recherche exactes.

Les réactions qui ont été jusqu'à présent employées pour la recherche de l'ozone, M. Ilosvay ne les considère pas comme concluantes, vu qu'elles sont communes à l'ozone et à l'acide azoteux. Il aurait en cela raison, si l'acide azoteux existait dans l'air à l'état libre, ce qui, comme nous l'avons dit plus haut, n'est pas le cas.

J'ai dû rapporter ici brièvement les objections de M. Ilosvay contre l'ozone atmosphérique, parceque la non existence, suivant lui démontrée, de l'ozone, lui fournit entre autres, un argument contre l'hypothèse de L. Carius (2) sur la source de l'eau oxygénée atmosphérique. Celui-ci a, comme on sait, émis l'avis que l'eau oxygénée se formerait dans l'air par l'action de l'ammoniaque sur l'ozone. « Comme j'ai démontré, argue M. Ilosvay de N. Ilosva — qu'il n'existe pas d'ozone dans l'air, il s'ensuit... » C'est très logique ; mais les prémisses sont rien moins que prouvées. Plus loin (p. 379), M. Ilosvay examine, comme une autre source possible de l'eau oxygénée atmosphérique, l'action de la lumière solaire qui, « comme énergie assistante, pousse les vapeurs d'eau contenues dans l'air à continuer l'oxydation ». S'il en était ainsi, opine M. Ilosvay, on devrait trouver de l'eau oxygénée dans l eau qui se condense sur les parois d'un vase contenant un mélange réfrigérant, et exposé au soleil, ce qu'il n'a pu jamais constater.

Tout d'abord je ne vois pas bien de rapport causal entre la présence possible d'eau oxygénée dans la rosée artificielle, et l'oxydation de la vapeur d'eau sous l'action des rayons solaires. Pourquoi le peroxyde d'hydrogène, s'il préexistait dans l'eau condensée sur le vase, ne pourrait-il pas avoir une autre origine, par exemple, provenir de la combustion vive à l'air. Que le vase ait été exposé à l'air ou laissé à l'ombre, le résultat pourrait, dans ce cas, être le même.

En deuxième lieu, les réactifs employés par M. Ilosvay ne possédaient pas une sensibilité suffisante pour accuser la présence des quantités minimes de peroxyde d'hydrogène contenues dans la rosée artificielle.

Comme on peut le voir dans mon mémoire cité plus haut, j'ai produit, dans les mois d'été

---

(1) Le fait que M. A. Houzeau [*Compt. rend.*, t. LXVI, p. 315 (1868) et t. LXX, p. 519 (1870)] n'a pu trouver d'eau oxygénée dans la pluie, s'explique également par le manque de sensibilité des réactifs qu'il a employés. — Le résultat négatif obtenu par M. Chairy [*Compt. rend.*, t. LCIX, p. 864 (1884)] dans la recherche de peroxyde d'hydrogène dans l'eau de pluie à Alger, doit, je crois, être attribué principalement à ce que ce chimiste s'est guidé par une indication erronée que le *Bulletin de la Soc. Chim.* (t. XXIII, p. 302) a donnée sur ma méthode de recherche dans une analyse de mon travail. Il y est dit notamment que je m'étais servi d'iodure de potassium et d'amidon *sans* sulfate ferreux pour la recherche qualitative d'eau oxygénée.

(2) *Ann. der Chemie*, t. CLXIV, p. 31 (1894).

de 1874 et 1875, plus de 100 fois des rosées artificielles et, à peu d'exceptions près, j'ai toujours pu constater par des réactifs suffisamment sensibles, la présence de peroxyde d'hydrogène, et déterminer celui-ci quantitativement.

Des résultats que j'ai obtenus dans ces recherches (et d'autres), j'ai déduit la conclusion que la lumière solaire devait jouer un rôle dans l'apparition de l'eau oxygénée dans l'air atmosphérique. Cette conclusion, je l'ai basée, non sur une seule expérience, en exposant au soleil, comme l'a fait M. Ilosvay de N. Ilosva, un vase contenant un mélange réfrigérant — mon vase, au contraire, était placé à l'ombre — mais sur une série ininterrompue de déterminations et d'observations effectuées jour et nuit pendant des semaines entières. De cette manière, j'ai pu constater avec une entière certitude que, pour les variations des quantités d'eau oxygénée qui se trouvent dans l'air à l'état de vapeur, il existe une période diurne et une période annuelle bien déterminées. Ces quantités croissent à mesure que le soleil s'élève au-dessus de l'horizon, aussi bien au cours de la journée, qu'au cours de l'année, et diminuent avec l'abaissement du soleil.

En dehors des deux modes possibles de formation d'eau oxygénée dans la nature qui viennent d'être mentionnés, M. Ilosvay n'en connaît pas d'autre ; du moins, il n'en indique aucun autre. Bien que je ne me sois pas proposé d'approfondir ici les sources possibles de l'eau oxygénée atmosphérique, je me permets d'en mentionner une qui est indiquée par un grand nombre de données disséminées dans la littérature chimique.

On sait que nombre de substances organiques, notamment des substances volatiles, telles que l'éther, l'alcool, les terpènes, différentes huiles essentielles etc., se chargent, au contact de l'air et sous l'influence de la lumière solaire, d'oxygène, et traitées par l'eau, cèdent à celle-ci du peroxyde d'hydrogène. Mes recherches effectuées en 1874 et 1875, ont fait ressortir qu'en hiver, l'air contient très peu d'eau oxygénée, que la quantité de celle-ci ne commence à augmenter notablement que quand la neige disparaît, et que la végétation commence à se développer, et que le maximum de production d'eau oxygénée coïncide avec l'époque (Juillet) où la végétation est en pleine vigueur. N'est-il pas permis d'en tirer la conclusion que les différentes substances organiques, volatiles, essentielles et autres, qui sont exhalées par les plantes, sont capables, sans l'influence de la lumière et de la vapeur d'eau, de fournir une partie au moins de l'eau oxygénée qui se trouve dans l'air ? — Je me borne à donner cette indication, et je reviens au sujet du présent mémoire.

IV. — Le quatrième argument de M. Ilosvay de N. Ilosva contre l'existence de l'eau oxygénée atmosphérique est l'assertion que, dans la combustion vive de différents gaz, liquides et solides combustibles, l'eau oxygénée se forme bien, mais les conditions de sa formation sont telles, que son passage dans l'air est impossible. Selon M. Ilosvay, elle ne se forme que lorsque la flamme est mise en contact avec de l'eau, que M. Ilosvay parvenait à « saturer » ainsi d'eau oxygénée en 2 à 3 minutes. Par contre, l'eau résultant de la combustion d'hydrogène, etc., à l'air libre, ne renfermerait pas de peroxyde d'hydrogène. A ce sujet, M. Ilosvay de N. Ilosva prend à témoin M. Traube (1), qui cependant ne se prononce nullement pour la non-formation d'eau oxygénée dans la combustion libre, et attribue à l'eau, contre laquelle vient s'écraser la flamme, une action réfrigérante qui favorise l'obtention en plus grande quantité de l'eau oxygénée engendrée par la combustion.

La formation de peroxyde d'hydrogène dans les flammes brûlant librement, surtout dans la combustion de l'hydrogène, a été démontrée d'une façon concluante par MM. G. Meissner (2), H. Struve (3) et notamment par MM. A. Schuller (4) et R. Leeds (5), et démontrée par des méthodes de recherches plus exactes que celles par lesquelles M. Ilosvay prétend prouver le contraire. Les résultats que j'ai obtenus dans mes expériences personnelles concordent complètement avec les conclusions auxquelles sont arrivés les 4 chimistes susmentionnés (6).

Je laisse ici de côté la formation de l'ozone dans la combustion vive, ne serait-ce que parce que M. Ilosvay, sur les répliques de M. O. Loew (7) et de M. I. J. Cundall (8), est revenu sur sa négation primitive de cette formation.

V. — L'expérience par laquelle M. Ilosvay croit avoir démontré d'une manière concluante la non-existence d'eau oxygénée et d'ozone dans l'air, et que d'ailleurs il a répétée encore une fois sans modification notable, consiste dans ce qui suit :

A travers un appareil composé de 11 tubes différents contenant en partie des réactifs pour l'absorption et la recherche de ces corps, en partie des substances destinées à la purification, M. Ilosvay a aspiré lentement, à l'aide d'une trompe à eau, de l'air pris dans une rue de la ville de Buda-Pest, et dont le volume a été déterminé à l'aide d'un compteur à gaz. Dans la

(1) *Berichte*, t. XVIII, pp. 1890 et 1894. — (2) G. Meissner: *Untersuch überden. Sauerst.* Hannov. 1863, p. 283. — (3) H. Struve : *Zeitsc. f. anal Chem.* t. X, p. 292 (1870). — (4) A. Schuller : *Wied. Ann. Phy. Chem.*, t. XV, p. 289 (1882). — (5) A. Leeds : *Chem. News*, t. XLIX p. 237 (1884). — (6). De ces quatre chimistes, M. Ilosvay mentionne Struve, cite faussement Leeds et ne dit pas un mot des deux autres. — (7) *Berichte*, t. XXII, p. 3325 ; — (8) *Berichte*, t. XXIV, p. 690 (Ref).

première expérience, qui a duré du 25 avril au 10 mai, l'appareil n'a été traversé que par 171 litres 1/4, ce qui fait environ 8 c c. à la minute ; dans la seconde, du 15 mai au 20 juin, le compteur a enregistré 500 litres, soit 9 c.c. 1/2 par minute.

Tout d'abord, il y a lieu de s'étonner que M. Ilosvay ait pris pour objet de ses recherches l'air d'une ville qui comptait 439,000 habitants en 1886, et 492,000 en 1892. De deux expériences isolées, effectuées sur un air pareil, conclure à ce que l'air *normal* contient ou ne contient pas, est tout à fait inadmissible.

L'air entrait, en premier lieu, dans un tube contenant 20 c.c. de soude caustique destinés à absorber l'eau oxygénée à côté de la majeure partie de l'acide azotique et de l'acide azoteux. M. Ilosvay croyait qu'en solution alcaline, l'acide azoteux devait être oxydé en acide azotique par l'eau oxygénée, et dans le cas où cette dernière serait en excès, il serait possible de le démontrer à la fin de l'expérience par l'acide titanique. Naturellement, cette expérience n'a pas réussi, et M. Ilosvay conclut : dans l'air atmosphérique, il n'existe pas d'eau oxygénée.

Cependant, il était absolument impossible d'obtenir, — avec un dispositif comme celui de M. Ilosvay, les réactions de l'eau oxygénée, et cela pour les raisons suivantes :

1° Quand même, si au lieu de l'air d'une grande ville, M. Ilosvay avait opéré sur de l'air de campagne pur, le volume employé dans son expérience aurait été beaucoup trop petit pour obtenir des quantités appréciables d'eau oxygénée dans 20 cc. de liquide absorbant. Dans mes expériences effectuées, en 1874 et 1875, sur l'air de campagne pur, dans la saison la plus favorable (du 27 juin au 15 juillet), et aussi dans les meilleures conditions météorologiques (beau temps), je n'ai jamais trouvé en moyenne (des dosages ininterrompus opérés jour et nuit) plus de 0 cc. 38 = 0gr 0005776 d'eau oxygénée dans 1,000 mètres cubes d'air (1), d'où il est facile de calculer que 500 litres d'air doivent renfermer la quantité absolue de 0gr. 0000002888 d'eau oxygénée. Admettons que, malgré les conditions défavorables dans lesquelles a opéré M. Ilosvay, les 500 litres d'air pris dans une rue de Buda-Pest renfermaient la même quantité absolue d'eau oxygénée, et que celle-ci s'était condensée intégralement et conservée inaltérée pendant 5 semaines dans les 20 cc. de soude. Il aurait dû obtenir ainsi une solution qui contenait dans *cent millions* de parties, une partie et demie environ d'eau oxygénée, une teneur qui ne peut pas être démontrée avec certitude, même par les réactifs les plus sensibles.

2° On sait bien qu'en solution alcaline, l'eau oxygénée, ou les peroxydes alcalins qui se forment dans ces conditions, se décomposent très rapidement, fait sur lequel M. Ilosvay aurait pu se renseigner plus amplement, s'il avait cru digne de son attention mon Mémoire relatif à l'action des alcalis sur l'eau oxygénée (2). Comment pouvait-il s'attendre à ce que le peroxyde d'hydrogène se conservât dans une telle solution, la quantité de peroxyde fût-elle mille fois plus grande que celle trouvée dans l'expérience mentionnée plus haut ?

3° Le fait que M. Ilosvay de N. Ilosva n'a pu découvrir de peroxyde d'hydrogène dans la solution de soude prouve seulement, d'après ses propres suppositions (p. 383), que celui-ci — après l'oxydation éventuelle de l'azotite en azotate — ne se trouvait pas « en excès » ; mais il ne prouve nullement que l'eau oxygénée n'existait point dans l'air. Comme cette solution de soude ne donnait qu'une réaction très faible avec le réactif extrêmement sensible de Griess (présence d'azotite), et au contraire, une réaction plus « intense » avec la diphénylamine relativement moins sensible (présence d'azotate), on aurait dû en tirer la conclusion que cette oxydation avait été effectuée par un agent oxydant de l'air. Et comme, d'autre part, selon M. Ilosvay, l'ozone agit dans ce sens moins énergiquement que l'eau oxygénée (p. 355), l'expérience de M. Ilosvay prouve précisément que l'eau oxygénée se trouvait bien dans l'air, quoi que non « en excès ».

Quant à l'ozone, dont l'expérience en question aurait démontré la non existence dans l'air, M. Ilosvay a employé les réactifs suivants pour le déceler : 1° Une solution étendue d'azobenzonaphtylamine qui se forme dans la réaction de Griess et qui, d'après lui, change sa couleur rose en jaune sous l'action de l'ozone ; 2° Une solution acidulée d'iodure de potassium ; 3° Un papier imprégné de protoxyde de thallium ; et 4° un papier imprégné du réactif de Wurster (3). Le premier de ces réactifs avait été placé dans le cinquième tube de l'appareil, la solution d'iodure de potassium dans le septième, et les deux papiers dans le huitième.

Avant d'arriver au premier réactif, la couleur azoïque, l'air traversait *quatre* tubes dont trois renfermaient une solution de soude, et le quatrième, de l'acide sulfurique étendu, — tout cela pour débarrasser l'air de l'eau oxygénée, de l'acide azoteux, de l'acide azotique et de l'ammoniaque.

Ici, M. Ilosvay n'a point tenu compte de ce fait que la teneur en ozone d'un gaz diminue considérablement déjà par le passage à travers des tubes vides (4) ; elle diminue dans une

(1) *Berichte*, t. II, pp. 561 et 1029.
(2) *Ann. der Chemie*, t. 193, p. 241 (1878). — (3) *Berichte*, t. 19, p. 3195.
(4) L. Palmieri : *Compt-rend.*, t. LXXIV, p. 1266 (1872) et A. Houzeau, *ibid.*, p. 1267.

proportion plus forte si l'on fait passer le gaz dans l'eau (1), et dans une proportion beaucoup plus forte, si l'on fait passer le gaz dans des lessives alcalines (2). La petite quantité d'ozone qui, dans des conditions favorables, peut exister dans l'air normal, aurait dû être complètement détruite dans les quatre premiers tubes de l'appareil. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que les réactifs de M. Ilosvay n'aient pas accusé d'ozone.

De plus, M. Ilosvay affirme (p. 361) qu'aucun réactif ne saurait indiquer les petites quantités d'ozone qui sont encore perceptibles par l'*odorat*. Comme il est à croire que par ce moyen M. Ilosvay n'a évidemment pas découvert d'ozone dans les rues de Buda-Pest, on peut se demander : Comment pouvait-il s'attendre à en déceler la présence par ses réactifs ? A quoi servait en général toute cette expérience qui, de son propre aveu, ne *pouvait* démontrer la présence d'ozone.

Je ne comprends pas, ensuite, à quelle fin la solution d'iodure de potassium introduite dans l'appareil avait été acidulée. On sait que l'iode de l'acide iodhydrique ainsi formé, est déjà mis en liberté par l'oxygène ordinaire, non actif, de l'air, ce qui, en effet, s'est produit dans l'expérience de M. Ilosvay. En acidulant la solution d'iodure de potassium, il a ôté toute valeur à ce réactif, et non seulement à celui-ci, mais encore aux deux autres (papier au thallium et papier « tétraméthylé ») qui devaient se colorer par l'iode volatilisé, et se sont effectivement colorés.

Enfin, M. Ilosvay pense que sa principale expérience (la deuxième) a été effectuée dans des conditions *particulièrement favorables* à la formation possible d'ozone et d'eau oxygénée. La saison était très pluvieuse et même, un jour, la foudre est venue frapper le paratonnerre placé à proximité de la fenêtre de son laboratoire. Pour ma part, je pense que cette saison n'était pas précisément favorable sous ce rapport. Elle n'était favorable ni à la formation d'ozone — parce que l'électricité atmosphérique engendre non pas l'ozone, mais les oxydes d'azote, — ni à l'eau oxygénée, parce que celle-ci se trouve condensée dans les nuages, en même temps que la vapeur d'eau, et que la petite quantité qui en reste dans l'air à l'état de vapeur est entraînée par la pluie, faits que j'ai déjà constatés dans mes recherches.

Pour toutes ces raisons, je ne puis que formuler la conclusion que cette expérience à laquelle M. Ilosvay attache une importance toute particulière, *ne prouve rien du tout*.

Etant donné que les dépôts atmosphériques donnent d'une part les réactions caractéristiques de l'eau oxygénée, et d'autre part, les réactions caractéristiques de l'acide azoteux, on pourrait supposer qu'il existe peut-être dans l'air un agent oxydant jusqu'ici inconnu, qui donne les deux catégories de réactions, sans pourtant être aucun des corps qui viennent d'être mentionnés. S'il en était ainsi, il devrait évidemment exister une *corrélation* entre les intensités des réactions obtenues dans un essai, d'une part, par l'iodure de potassium, l'amidon et le sulfate ferreux, ou par le gayac et la diastase, et d'autre part, par le réactif de Griess.

Pour vérifier cette supposition, j'ai, dans les deux dernières années, fréquemment recueilli de l'eau de pluie, pour la soumettre à l'essai par les deux catégories de réactifs. Il s'est trouvé que, dans beaucoup de cas, les réactifs de l'eau oxygénée donnaient des réactions faibles, tandis que le réactif de Griess en donnait de très intenses, et inversement, dans d'autres cas, c'étaient les dernières réactions qui étaient plus faibles. Ceci prouve qu'il n'existe pas de corrélation dans le sens indiqué plus haut, et que l'eau de pluie contenait aussi bien de l'eau oxygénée que de l'acide azoteux (à l'état de sel neutre).

Ces observations fournissent une nouvelle preuve à l'appui de la thèse que les réactions dont nous concluons à l'existence de l'eau oxygénée, ne peuvent être dues à l'acide azoteux.

Au reste, je ne saurais passer sous silence le fait que M. Ilosvay de N. Ilosva se décide à faire une petite concession. Il dit (p. 385) « .... si nous voulons déduire une conclusion de ces faits..., on se formera une seule opinion, celle qu'il n'y a pas d'ozone et de peroxyde d'hydrogène dans l'air, ou, concession faite à la « tradition » et au pis-aller, s'il y en a aussi, nous n'avons pas jusqu'ici les moyens sûrs pour prouver leur existence dans l'air.... » Ceci laisse espérer qu'après avoir soumis la question à une étude plus approfondie, M. Ilosvay de N. Ilosva changera de manière de voir.

Pour ma part, j'affirme que l'eau oxygénée existe dans l'air, et je maintiens aussi toutes les conclusions que j'ai tirées des observations et des recherches systématiques faites antérieurement sur ce sujet.

A. B.

---

(1) Andrews : *Poggend Ann.*, t. XCVIII, p. 452 (1856) ; et Andrews et Tait : *Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 252 (1861). G. Meissner : *Neue Untersuch über d. Sauerstoff*. Gottingen. 1869, pp. 63 et 108. — L. Carius : *Ann. d. Ch.*, t. CCXXIV, p. 1 (1874) — E. Schoene, *Ann. d. Chem.*, t. CLXXI, p. 87 (1874) et t. CXCVI, p. 239 (1879).

(2) Schoenbein : *Ueber d. Erreng. d. Saversb*, Bâle, 1844, p. 62. — A. Houzeau : *Ann. Chim. Phys.*, t. LXII, p. 132 (1865). — Sorat : *Pogg. Ann.*, t. CXXI, p. 279 (1864). — R. Böttger : *Chem. Centrbl.*, 1873, p. 498. — Brodie : *Phil. Trasact.*, t. CLXII, 455, (1872).

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par M. **Frédéric Reverdin**

La *Manufacture Lyonnaise* de matières colorantes a introduit dans le commerce sous le nom de *Noir Diamine* M. L. un nouveau produit de la série des couleurs diamines, qui donne une nuance verdâtre, et constitue un complément fort utile aux autres marques de Noir Diamine dont les nuances sont plus rougeâtres. Ce noir, spécialement destiné à la teinture du coton en gris et en nuances mode, et mélangé avec d'autres couleurs diamines en bleu foncé et bleu d'acier, se fixe sur cette fibre au bouillon dans un bain additionné de :

3 à 5 pour 100 de carbonate de soude
et 10 à 15 pour 100 de sulfate de soude
ou de 15 à 20 pour 100 de sulfate de soude ou de sel marin.

On peut également diazoter et developper sur la fibre le Noir Diamine M. L. ; cependant, l'intensité de la nuance, et la solidité au lavage n'augmentent pas au même degré qu'avec les anciennes marques de Noir Diamine.

Le Noir Diamine M. L. teint en nuances presque uniformes la laine et le coton ; en teignant avec 20 pour 100 de sulfate de soude, le coton prend une teinte légèrement plus foncée que la laine, et en teignant avec environ 3 pour 100 d'acide acétique, c'est la laine au contraire qui absorbe le plus de matière colorante.

La laine peut se teindre au bouillon, en bain neutre additionné de 30 pour 100 de sulfate de soude, et l'on obtient un noir solide au foulon, au soufrage, et résistant bien à l'action de l'air, de la lumière et des acides : ce noir a l'avantage, dit la circulaire, de couvrir toutes les parties végétales (coton, paillettes, etc.), dans la bourre, les fils ou les tissus.

Sur la soie, le Noir Diamine M. L. donne des teintes très solides au lavage et au soufre, et complète la série des couleurs diamines solides, de plus en plus employées dans la teinture de la soie en nuances solides.

La même maison a cherché à remplacer le cachou naturel par le *cachou diamine*. On teint avec ce produit le coton en bourre, en le maintenant au bouillon pendant une heure dans un bain additionné de :

5 pour 100 de carbonate de soude
et 30 pour 100 de sulfate de soude.

On passe ensuite dans un bain de diazotage renfermant pour 10 kilogr. coton en bourre :

300 grammes de nitrite de soude
et 1 litre d'acide chlorhydrique.

on entre le coton à froid, et on le laisse séjourner dans le bain pendant 1/4 d'heure, en manœuvrant de temps en temps. Après le diazotage, on passe dans un bain à 30-40°, contenant 150 à 200 grammes de soude Solvay par 100 litres d'eau, puis on lave. On peut modifier les nuances, en substituant à cette dernière opération un bain de développement avec certains développateurs, du phénol, etc.

Les bains de cachou diamine ne s'épuisent pas, surtout si l'on travaille sur des bains étendus; aussi est-il nécessaire de les conserver.

Parmi les avantages du cachou diamine sur le cachou naturel que signale la Manufacture Lyonnaise, notons qu'avec le premier, on peut obtenir sans difficulté des nuances très foncées, ce qui est fort difficile avec le cachou naturel ; le nouveau produit résiste mieux à l'action du chlore que le cachou naturel, mais sa solidité au lavage est un peu inférieure. La solidité à l'air et à la lumière des teintes développées avec le phénol ou certain développateur (marque A D.), est aussi bonne que celle du cachou naturel, tandis que les teintes passées seulement en carbonate de soude, sont un peu moins solides à l'air et à la lumière.

On peut nuancer le cachou diamine dans le bain de teinture avec d'autres couleurs diamine diazotables ; on peut aussi varier les effets en employant d'autres développateurs; c'est ainsi qu'avec le β-naphtol, on obtient un beau noir bleu, avec l'acide salicylique, un beau brun.

Les couleurs Diamine sont employées pour la teinture des fonds d'impression destinés à être rongés; c'est ce qui a engagé la Manufacture Lyonnaise a réunir sur une fort belle carte d'échantillons les effets les plus caractéristiques que l'on peut obtenir, et à y joindre sous forme d'une petite brochure (1) tous les renseignements nécessaires.

---

(1) Application des rongeants aux couleurs Diamine sur tissu coton. Novembre 1893.

Les couleurs Diamine sont rongées à blanc, soit par le sel d'étain, soit par la poudre de zinc; cette dernière donne un blanc plus pur, et n'attaque pas la fibre, même lorsqu'il s'agit de ronger des tons très-foncés ; mais dans la plupart des cas, on donnera la préférence au rongeant au sel d'étain, dont l'emploi est plus commode, et qui se conserve mieux. On peut cependant facilement atténuer les inconvénients du rongeant à la poudre de zinc, de se fixer dans la gravure, et de se décomposer assez rapidement. On évite presque entièrement le premier de ces défauts, en broyant la poudre de zinc, avant la préparation du rongeant, avec de la glycérine et de la solution de gomme ; la décomposition s'opère moins rapidement, en n'ajoutant le bisulfite qu'au moment de l'emploi. On mélange intimement, par exemple :

4 kil. 800 de poudre de zinc
6 kilogrammes de solution de gomme (1 : 1)
0 kil. 800 de glycérine

dans un tambour à boulets, en faisant tourner la masse 4 à 5 heures ou, à défaut d'un appareil de ce genre, en chauffant et agitant continuellement, puis on ajoute à froid :

900 grammes d'ammoniaque (de densité = 0.9)
1,800 grammes de bisulfite à 38° Baumé.

Après l'impression, on vaporise pendant 3/4 d'heure à 1 heure, on passe au bain tiède légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique, et on lave.

Lorsqu'il s'agit de ronger les couleurs Diamine en couleurs, on n'emploie que le rongeant au sel d'étain.

On dissout :

20 à 40 grammes de colorant basique dans
75 à 150 cc. d'acide acétique,
et 300 cc. de solution de gomme (1 : 1)

et d'autre part :

40 à 80 grammes de tannin dans
40 à 80 grammes d'acide acétique.

On mélange les deux solutions après refroidissement, et on ajoute le tout à 1 litre de rongeant au sel d'étain, préparé en faisant bouillir pendant peu de temps :

10 litres d'acétate d'étain à 18° Baumé ;
2,500 d'amidon ;
3,000 de sel d'étain ;
1,200 d'acide acétique à 6° Baumé ;

et ajoutant après refroidissement complet :

1,400 d'acétate de soude.

On trouvera dans la brochure en question la liste des colorants basiques qui sont recommandés pour obtenir toute nuance rongée, ainsi que les qualités caractéristiques au point de vue des rongés, de chacune des couleurs Diamine.

Il va sans dire que les teintes obtenues avec les couleurs Diamine par diazotation et développement sur la fibre, se prêtent très-bien, grâce à leur remarquable solidité au lavage, pour l'obtention des articles rongés. On les ronge en couleurs au sel d'étain, en blanc au sel d'étain pour les nuances claires, et à la poudre de zinc pour les nuances foncées.

Les couleurs Diamine s'appliquent aussi très-bien pour la teinture des tissus de confection en coton. On sait que la fabrication de ces tissus pour vêtements d'hommes, destinés à imiter les tissus en laine peignée, a pris depuis quelque temps un sérieux développement. L'application des couleurs diamine à ces tissus, soit par simple teinture, soit par diazotage et développement après teinture, offre l'avantage de laisser au tissu toute sa souplesse et tout son brillant ; en outre, les nuances ne déchargent pas au frottement, et elles suffisent à toutes les exigences au point de vue de la solidité au lavage, à la lumière, à la chaleur (fer chaud), à la transpiration etc. Une belle carte d'échantillons établie par la Manufacture Lyonnaise montre tout le parti que l'on peut tirer des couleurs Diamine dans cette application spéciale.

La même maison a récemment créé (décembre 1893) un nouveau colorant basique, la *Phosphine nouvelle* G., qui se fixe sur coton par le procédé habituel au tannin et à l'émétique, pour donner une nuance un peu plus verdâtre que l'ancienne phosphine, dont le prix élevé ne permettait qu'un emploi restreint. Les nuances obtenues sur soie avec ce nouveau produit, sont plus vives et moins rouges que celles données par l'ancien colorant, elles sont aussi plus solides au savonnage.

La phosphine nouvelle G. est particulièrement intéressante pour la teinture des peaux.

L'*Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation* a introduit depuis quelques mois dans le commerce, un *noir* et un *vert Columbia*, nouvelles matières colorantes substantives de la classe des azoïques.

Pour obtenir un noir foncé, on teint avec le *noir Columbia R.* dans un bain composé pour 10 kilogrammes de coton de :

250 litres d'eau ;
2 kilogrammes de sel de Glauber et de soude ;
600 grammes de matière colorante pour le premier bain ;
et 450 grammes pour les suivants.

On entre à 70° environ, on chauffe jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient *pendant 1 heure.* On rince, on remonte sur bain frais avec 30 à 40 grammes de bleu méthylène *2 B.* à environ 30°.

Cette nouvelle matière colorante fournit des nuances sensiblement plus foncées que le noir Diamine, mais elle résisterait un peu moins bien, d'après la *Farber-Zeitung* du Dr Lehne (1) à l'action de l'air et de la lumière, que le noir diamine.

Pour obtenir un noir tirant sur le vert, il faut remonter avec un peu de vert malachite. Le nouveau produit couvrant très-bien, trouvera son emploi pour donner un fond au noir d'aniline et au bleu d'indigo ; on peut l'employer avantageusement, aussi bien pour les filés de coton, que pour le coton en pièces, et le coton non filé ; il résiste bien aux acides, et peut être rongé en blanc avec les sels d'étain. Il teint le lin et le jute, dans les mêmes conditions que le coton, mais il ne présente, par contre, aucun intérêt pour la teinture de la laine et de la soie.

Le *vert Columbia* s'emploie comme les autres couleurs substantives, dans un bain bouillant neutre ou légèrement alcalin, additionné de sel de Glauber ; avec 4 à 5 pour 100 de matière colorante, on obtient sur coton et sur les autres textiles végétaux, une nuance verte dont un avivage à l'acide acétique augmente la pureté et l'éclat.

Le vert Columbia résiste bien aux acides, il égalise bien, et peut servir pour nuancer les nuances mode et les nuances foncées. Il est en particulier recommandé pour les étoffes de coton imprimées, les flanelles de coton, et pour la production par foulardage de couleurs mode tendres. Il est facilement rongé par les sels d'étain. On peut aussi l'employer pour la teinture de la laine, ainsi que pour celle des tissus mélangés mi-soie, mi-laine, etc.

Sous le nom de *Bleu diphène R*, la même maison livre un produit basique appartenant à la classe des azines, et qui se fixe comme le bleu méthylène sur coton mordancé au tannin et à l'émétique. Il fournit des nuances bleu marine très-pures et très-nourries, ne changeant pas au lavage, même dans les bains fortement alcalins, résistant aux acides, ne déteignant pas sur le blanc lavé en même temps, et ne dégorgeant pas non plus. En donnant au coton un fond de sumac et de fer, et en remontant avec le bleu diphène, on obtient des bleus foncés de nuances variées.

Parmi les créations récentes de *l'Actien-Gesellschaft*, signalons encore l'*Azo-cardinal G.*, nouvelle matière colorante azoïque qui se fixe sur la laine au bouillon dans un bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique, ou de bisulfate de soude. Avec 3 à 4 pour 100 de matière colorante, on obtient un rouge cardinal nourri, et avec des quantités inférieures, des nuances rouge-saumon.

L'azo-cardinal égalise très-bien, et peut être employé en mélange avec d'autres colorants azoïques, même pour les nuances les plus claires.

Il est solide au foulon, et ne déteint dans les tissus mixtes, ni sur laine ni sur coton.

Les *Farbenfabriken Bayer et Cie*, fabriquent depuis quelque temps (Septembre 1893) un *Ecarlate de Crocéine* 10 *B*, nouvelle matière colorante azoïque d'une nuance plus bleue que les autres marques de crocéine, et qu'on emploie sur laine, soie et coton, de la même manière. On teint la laine dans un bain renfermant :

10 pour 100 de sel de Glauber
et 2 pour 100 d'acide sulfurique

et le coton mordancé à l'acétate d'alumine ou au bouillon dans un bain renfermant :

5 à 10 pour 100 d'alun
et 4 à 8 pour 100 de sulfate d'alumine.

L'écarlate de crocéine 10 B. est aussi spécialement recommandable pour la teinture des papiers.

Une autre couleur azoïque de la même maison, le *Diazo-Bordeaux*, fournit, teinte directement comme la primuline, une nuance jaune, mais elle est spécialement destinée à être dia-

(1) *Faerber-Zeitung*, 1893, V, p. 22.

zotée sur la fibre et développée. On obtient alors, avec le développateur A. de F.-Bayer et C^{ie}, une nuance rouge-Bordeaux, qui se distingue par une grande résistance au foulon, au lavage et aux acides.

Nous avons dit quelques mots, dans notre précédente Revue (1), du *Bleu brillant d'alizarine G,* de F. Bayer et C°. Cette maison recommande pour son emploi un nouveau procédé de teinture, qui est préférable à celui qu'elle a donné précédemment, au point de vue de l'égalisation et de la pénétration des tissus difficiles à teindre.

Ce procédé consiste à mordancer les pièces par la méthode ordinaire, dans un bain renfermant 2 à 2 1/2 0/0 de bichromate de potasse, et 1 à 1 1/2 0/0 d'acide oxalique, et à bien rincer. Comme la présence des sels de chaux est nuisible, on fait d'abord bouillir l'eau qui servait au bain de teinture, avec 10 à 20 0/0 de sel de Glauber, puis on ajoute la matière colorante passée au tamis dans le bain bouillant, on introduit ensuite la marchandise à teindre au bouillon et, après un quart d'heure, 2 0/0 d'acide acétique. Pour les pièces difficiles à teindre, on fera cette addition en deux fois; on fait bouillir une heure et demie à deux heures, on rince bien et on sèche.

Lorsqu'il s'agit de combiner le bleu brillant d'alizarine avec d'autres matières colorantes se fixant sur chrome, on introduit en même temps le bleu d'alizarine et la couleur combinée, dans le bain renfermant 10 0/0 de sel de Glauber et 2 0/0 d'acide acétique, on chauffe à 45°, on introduit la marchandise à teindre, et on opère de la manière habituelle. Il est cependant préférable de teindre d'abord avec la matière colorante que l'on veut combiner, puis de nuancer avec le bleu brillant d'alizarine qu'on introduit dans le bain bouillant.

La maison F. Bayer et C° a recommandé l'année dernière l'emploi du fluorhydrate d'aniline, qu'elle vend sous le nom de *Fluorate d'aniline,* pour la teinture en noir; d'après la circulaire de cette maison, ce produit aurait l'avantage sur les autres produits de moins affaiblir la fibre, tout en donnant un noir résistant aux acides.

Pour obtenir un *noir,* le bain de teinture sera composé, pour 100 litres, de la manière suivante. On dissout dans 83 litres d'eau et dans l'ordre suivant :

4.2 de chlorate de soude,
3.6 d'acide acétique à 50 0/0,
22.4 de fluorate d'aniline F. B. S',

puis 3.3 de nitrate de cuivre qu'on introduit lentement dans le mélange ci-dessus, en remuant jusqu'à dissolution.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir un *noir-bleu,* on ajoute aux proportions ci-dessus, après le chlorate de soude, 2 kil. de chlorure de magnésium.

Les écheveaux bien bouillis avec l'eau, rincés et séchés, sont manœuvrés dans le bain, de manière à absorber, après avoir été bien tordus, 50 à 60 0/0 de leur poids, puis séchés sur les dévidoirs. La température du séchage doit être de 30° Réaumur environ, et la durée de l'opération ne pas dépasser un quart d'heure; sans cette précaution, le noir finalement obtenu est moins brillant.

Les écheveaux séchés sont introduits dans les pendoirs, dont la température doit être de 28° Réaumur. Il faut prendre quelque soin pour l'introduction directe de la vapeur dans la chambre, en contrôlant la température avec un thermomètre à boule humectée, qui ne doit pas monter au-dessus de 21° Réaumur. Le noir se développe dans ces conditions très régulièrement, en douze à dix-huit heures.

Pour terminer, on manœuvre les écheveaux pendant une demi-heure dans un bain chauffé à 56° Réaumur, composé, pour 100 kil., de

8 kil. de bichromate de soude,
2 — d'acide sulfurique,
4.000 litres d'eau.

Après le chromatage, on rince à froid, et on passe au bain de savon à 36° Réaumur, composé pour 100 kil. de :

2 kil. 1/2 de savon,
1 — de carbonate de soude,
1.000 litres d'eau.

Il ne reste plus qu'à rincer à froid.

Sous le nom de *Cachou d'anthracène G,* la maison Sandoz et C^{ie}, à Bâle, a introduit depuis peu dans le commerce une nouvelle matière colorante brune, tirant sur mordants.

Ce nouveau produit, découvert par le D^r M. Böniger, s'obtient par condensation de l'acide gallique ou du tannin avec l'α-nitroso-β naphtol (2). Fixée sur laine chromée en bain acidulé

(1) *Moniteur Scientifique,* 1893, p. 839.
(2) Brevet français, n° 231633, du 19 juillet 1893.

TABLEAU DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES CITÉES DANS CE TRAVAIL

NOM COMMERCIAL	FABRICANT	ASPECT DU PRODUIT	SOLUTION AQUEUSE	SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN EXCÈS	DE SOUDE CAUSTIQUE EN EXCÈS	DE CARBONATE DE SOUDE EN EXCÈS	SOLUTION DANS L'ACIDE SULFURIQUE	CLASSE A LAQUELLE APPARTIENT LE PRODUIT
Noir Columbia R..........	Actien-Gesellschaft für anilin fabrikation	Poudre brun-noir	Brun-rouge violacé	Devient plus violette et précipite.	Devient légèrement plus violet et précipite	Pas de changement	Bleue	Azoïques.
Vert Columbia...	» »	» »	» »	Vire et précipite	Verte.	Vire au violet.	Violet bleu.	Azoïques.
Bleu Diphène R...........	» »	Poudre noire	Violet bleu	Rougit et précipite partiellement.	Précipite en flocons bruns.	Précipite en flocons bruns.	Gris violacé.	
Azo-Cardinal G............	» »	Poudre rouge	A chaud rouge jaune	Vire au rouge-violacé.	Se décolore et précipite.	Se décolore légèrement.	Jaune brun.	Azines.
Benzo-Cyanine R*........	Farbenfabriken vormals F. Bayer et Cº	Poudre grisâtre	Bleu légèrement violet	Pas de changement.	Vire au violet puis précipite.	Pas de changement puis précipite.	Vert bleu.	Azoïques.
» » B*.......	» »	» »	» »	Vire très-légèrement au violet.	» »	» »	» »	
» » 3 B*.......	» »	» »	Bleue	» »	Vire au violet.	Pas de changement	» »	
Bleu brillant d'alizarine G*	» »	Poudre bronzée	—	Devient bleue et précipite.	Vire au violet puis précipite	Vire au violet.	Vert jaune.	
Brun diazoïque R	» »	Poudre brune	Brune	Vire au violet et précipite.	Pas de changement puis précipite.	Pas de changement	Violet bleu.	Azoïques.
Ecarlate de crocéine 10 B..	» »	Poudre rouge-brun	Rouge	Vire au violet foncé et précipite.	Devient violette et plus intense	Pas de changement	Vert bleu.	» »
Diazo-Bordeaux	» »	Poudre jaune	Jaune	Précipite.	Pas de changement.	» »	Faiblement coloré ou jaune.	» »
Noir Diamine M. L	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes.	Poudre noire	Bleue	Vire légèrement au violet puis précipite.	Pas de changement puis précipite.	Pas de changement	Bleue.	Azoïques.
Cachou Diamine	» »	Poudre brun-noir	Rouge	Vire au bleu puis précipite.	Diminue d'intensité, puis précipite.	Diminue d'intensité puis précipite.	Violet bleu.	» »
Phosphine nouvelle G	» »	Poudre brune	Jaune	Fonce légèrement,	Fonce.	Pas de changement	Brune.	» »
Cachou d'Anthracène G. ..	Sandoz et Cº.	Poudre noire	Brune	Se décolore légèrement	Devient plus intense et plus rouge, puis précipite.	Devient plus intense et plus rouge, puis précipite.	Brun rougeâtre	
Noir acide................	» »	» »	Violette bleuâtre	Rougit légèrement	Pas de changemt puis précipite.	Pas de changemt puis précipite.	Verte	Azoïques.

* Voir la Revue précédente, *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 839.

par l'acide acétique, elle donne, avec 2 0/0 de colorant, un jaune-brun, et, avec 4 0/0, une belle nuance brun-noir, qui se distingue par une solidité absolue au lavage et au foulon, et qui ne décharge pas sur le blanc, même traité pendant une heure à 100° dans un bain de savon. Cette nouvelle matière colorante, qui résiste bien à l'action de la lumière, est livrée soit en poudre, soit en pâte, à 20 0/0; elle se mélange bien aux autres couleurs teignant sur chrome, telles que les matières colorantes de la série de l'alizarine, ainsi que le rouge diamine solide, le jaune-diamant, etc.

La même maison a fait breveter (1) de nouvelles matières colorantes *noires disazoïques*, découvertes par un de ses chimistes, M. J. Rohner. Ces produits s'obtiennent d'une manière générale, par la copulation de combinaisons nitroamidoazoïques, diazotées avec les dérivés mono et disulfonés des naphtols, amidonaphtols, et dioxynaphtalines. La présence du groupe nitro paraît augmenter la puissance colorante des couleurs disazoïques. Le *noir acide*, introduit dernièrement dans le commerce par la maison Sandoz et Cie, qui est un représentant de ces nouvelles matières colorantes, posséderait un pouvoir colorant à peu près double de celui du noir de naphtol bien connu, qui est aussi un colorant disazoïque. Avec 1 0/0 de colorant, le noir acide fournit une nuance violet foncé ; avec 5 0/0, un noir dont le reflet violet disparaît facilement lorsqu'on le mélange avec une petite quantité d'un bleu acide. Les nuances obtenues sont solides aux acides, au lavage, et à la lumière, elles supportent également bien un bon foulonnage.

Nous avons dressé, pour la commodité du lecteur, dans le tableau de la page 255, la nomenclature des colorants dont nous venons de parler.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* livre depuis quelques temps la *paranitraniline* dans un état de grande pureté. On sait que le dérivé diazoïque fournit avec le β-naphtol ; un fort beau rouge. Le coton bien blanchi est d'abord imprégné avec une solution de β-naphtol, aussitôt sec ; on le passe dans le bain de développement renfermant le dérivé diazoïque de la p-nitraniline, puis on lave, et au besoin on savonne.

La solution de β-naphtol se prépare en dissolvant

145 gr. de β-naphtol
dans 10 litres d'eau additionnée de
140 gr. de soude caustique à 40° Baumé

en ajoutant ensuite :

500 gr. de sulforicinate de soude.

Pour le bain de développement, on dissout :

69 gr. de p-nitraniline dans
200cc d'eau bouillante additionnée de
200cc d'acide chlorhydrique à 22° Beaumé.

On ajoute 1 litre d'eau froide, puis 500 gr. de glace, et en remuant continuellement, on introduit lentement une dissolution renfermant 35 gr. de nitrate de soude.

On laisse reposer le mélange pendant 15 à 20 minutes, en brassant de temps en temps, on étend le tout à 10 litres, et avant l'emploi on ajoute à froid une solution de 300 gr. d'acétate de soude dans 1 litre d'eau. On peut aussi diazoter en présence d'acide sulforique.

Le p-nitraniline complètement pur présente l'avantage de donner un dérivé diazoïque parfaitement soluble, de telle sorte qu'il ne reste pas de particules insolubles après le diazotage, comme c'est le cas avec la p-nitraniline de qualité inférieure.

Le rouge à la p-nitraniline qui ne constitue du reste pas une nouveauté, est, comme on le sait, extrêmement solide au lavage, à l'air et à la lumière.

La même maison a introduit tout récemment dans le commerce un nouveau brun breveté, le *Brun Diamine* M, qui s'emploie comme les autres couleurs diamines dont il a été plusieurs fois question dans ces Revues ; ce brun résiste mieux à l'action de la lumière que les bruns directs connus.

---

(1) Brevet français, n° 232791, du 13 septembre 1893.

(2) Nous avons reçu pendant l'impression, les échantillons suivants, dont il sera rendu compte dans notre prochaine revue : de l'*Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*, Azo-Orseille R., noir Columbia 2 B., gris neutre G., Bleu de Chicago, 6 B., des *Farbenfabriken vormals F. Bayer et Co*, Geranine brillante B. à 3 B. et bleu brillant d'Alizarine R.

NOTE SUR L'ABRASTOL

Par **M. E. Noelting**, Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse.

Sous le nom d'abrastol, on emploie, grâce à l'initiative de M. Yvar Bang, depuis quelque temps, pour la conservation des vins, le sel de calcium de l'acide β-naphtolsulfurique : $(C^{10}H^7OSO^3)^2Ca+3H^2O$.

Ce même corps a été introduit dans la thérapeutique, sous le nom d'asaprol, par les docteurs Dujardin-Beaumetz et Stackler, et a donné entre leurs mains des résultats également très remarquables. Ces praticiens ont constaté, à la fois le grand pouvoir antiseptique, et la parfaite innocuité de ce produit, qui est supporté par l'organisme,à des doses exceptionnellement élevées, sans causer aucune espèce de désordre.

Des études approfondies, faites sous la direction de MM. Bang et Grandeau, ont donné des résultats excellents, et l'abrastol promettait de rendre des services signalés à la viticulture.

Par malheur, certaines personnes montrent toujours de la méfiance, dès qu'il s'agit d'introduire des produits chimiques, même les plus inoffensifs, dans le traitement des matières alimentaires.

Les journaux ont cherché à appeler l'interdiction de l'emploi de l'abrastol par l'autorité, et menacé de poursuites ceux qui en feraient usage.

Cette campagne paraît avoir motivé le renvoi de la question au Comité d'hygiène de France. J'estime que ce Comité, avant de prendre une résolution, aura à considérer la question à deux points de vue, d'abord au point de vue de l'utilité, et ensuite à celui de la possibilité de l'emploi sans danger.

Sur ce second point, les intéressés m'ont demandé mon opinion.

En présence des documents existants, il est facile de la formuler.

La dose maxima d'abrastol,nécessaire pour la bonne conservation du vin,est de 10 grammes par hectolitre, soit 1 décigramme par litre.

D'après MM. Dujardin-Beaumetz et Stackler, 6 grammes d'asaprol par jour sont supportés sans inconvénient. Quel est l'homme qui supporterait 60 litres de vin par jour, avec ou sans abrastol ?

Une autre question se pose.

L'abrastol peut-il se modifier, se décomposer dans le vin, en donnant des produits nuisibles ?

Sous l'influence de la crème de tartre, l'abrastol se décompose, en donnant du tartrate de chaux,et de l'acide naphtolsulfurique libre, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Scheurer-Kestner (1).

$$(C^{10}H^7OSO^3)^2Ca+KC^4H^5O^6=CaC^4H^4O^6+C^{10}H^7OSO^3H+C^{10}H^7OSO^3K.$$

S'il y a un excès de crème de tartre l'acide naphtolsulfurique, qui est un acide énergique, décomposera sans doute encore celle-ci, en se transformant en sel de potassium, et en mettant l'acide tartrique en liberté :

$$C^{10}H^7OSO^3H+KC^4H^5O^6=C^{10}H^7OSO^3K+C^4H^6O^6.$$

Les acides minéraux, *à chaud*, dédoublent l'acide naphtolsulfurique, en donnant de l'acide sulfurique et du naphtol :

$$C^{10}H^7OSO^3H+H^2O=C^{10}H^7OH+H^2SO^4$$

L'acide tartrique à froid et en solution diluée,n'a pas cet effet, du moins au début, car l'acidité du vin ne change pas après addition d'abrastol, ce qui aurait lieu si celui-ci était décomposé.

Il est possible que cette décomposition ait lieu à la longue.

Admettons-le pour un moment, et voyons si elle aurait un inconvénient, au point de vue sanitaire.

Une molécule d'abrastol $(C^{10}H^7OSO^3)^2Ca$., 486, donnerait dans ces conditions deux fois 144, c'est-à-dire 288 de β-naphtol, et deux fois 98 = 196 d'acide sulfurique. Celui-ci, en présence de la crème de tartre du vin, donnerait en sulfate de potasse deux fois 174, soit 348 parties.

D'après cela, 10 grammes d'abrastol donneraient au maximum 6 grammes de naphtol, et 8 grammes de sulfate de potasse, ce qui, pour un litre de vin, ferait, dans un cas extrême, 6 centigrammes de naphtol, et 8 centigrammes de sulfate de potasse.

La quantité de sulfate de potasse tolérée par litre est de *deux* grammes, par conséquent vingt-cinq fois plus forte.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXVIII, p. 74, 8 janvier 1894.

D'après M. Bouchard (1), le naphtol est de tous les antiseptiques connus le plus inoffensif. Il ne deviendrait toxique pour un homme qu'à la dose de 26 grammes, absorbés en une fois. C'est la quantité contenue dans plus de 400 litres de vin abrastolé, en supposant que tout l'abrastol ait été décomposé.

Inutile d'insister, il nous semble !

En présence de ces faits établis par un savant d'une autorité sans égale, il nous paraît extraordinaire qu'on ait voulu susciter des difficultés à l'emploi de l'abrastol.

Si vraiment, ainsi qu'il paraît résulter des expériences faites pendant ces deux dernières années, l'abrastolage peut remplacer, au point de vue de la conservation des vins, le plâtrage, il faudrait non seulement ne pas l'interdire, mais le recommander chaudement. Il introduit, en effet, dans le vin une quantité de sulfate de potasse infiniment moindre que le plâtrage, ce qui est un grand avantage. Le sulfate de potasse, on le sait, n'est pas favorable à l'organisme, et, si l'on en tolère jusqu'à deux grammes par litre, c'est qu'on y a été forcé par la nécessité de conserver les vins.

On ne pourrait que se féliciter, si l'on arrivait à abaisser cette limite. Un abrastolage à 10 grammes par hectolitre, n'introduit dans le vin, ainsi que nous l'avons vu plus haut, que 8 centigrammes de sulfate de potasse par litre.

Quant à la trace de naphtol, nous avons vu également qu'elle ne peut pas présenter le moindre inconvénient.

LA CONSERVATION DES VINS PAR LE FLUOSILICATE DE SODIUM

Par **M. L. Surre,** Directeur du Laboratoire Municipal de Toulouse.

Le *Moniteur Scientifique* signalait en Novembre 1893 l'emploi du sulfo-β-naphtol, pour la conservation des vins. Je n'ai pas encore reconnu la présence de cet antiseptique dans les vins que j'ai eu l'occasion d'analyser. Le négociant et le propriétaire se contentent — c'est une vieille coutume, paraît-il, dans notre région du Midi — d'additionner le vin de 1 gr. environ par litre, d'acide sulfurique monohydraté. Des vins de conservation précaire, louches, « cassés », reprennent alors une limpidité parfaite, et leur conservation se trouve assurée.

Dans le courant du mois de Février dernier, j'ai examiné, à la demande d'un propriétaire, un échantillon de son vin, qu'un voyageur de commerce pour les produits chimiques avait traité par un antiseptique. Le propriétaire désirait savoir, avant d'étendre cette opération à sa cave entière, si l'échantillon soumis à mon examen ne renfermait pas une substance nuisible à la santé.

Mes recherches n'ayant donné que des résultats négatifs pour les antiseptiques généralement employés, y compris le sulfo-β-naphtol, j'eus l'idée, me souvenant d'un travail de M. Effront paru dans le *Moniteur Scientifique* du mois de Novembre 1891, et relatif à l'action du fluorure d'ammonium sur les levures, de rechercher la présence des fluorures dans les cendres du vin. A cet effet, le vin évaporé à consistance d'extrait fut légèrement calciné, et le résidu charbonneux lavé à l'eau bouillante. Après filtration et évaporation à sec, le résidu salin additionné d'acide sulfurique et d'un peu de borax sec, donna très nettement la réaction du fluorure de bore avec le dispositif de M. Salet.

J'ai pu me procurer un échantillon de ce composé du fluor. Il est vendu par une maison de Paris sous la dénomination de « Préservatif clarifiant pour vins rouges et confitures ». Il est employé, d'après les instructions du prospectus, à la dose de 20 à 25 grammes par hectolitre de matière à traiter. L'analyse a démontré que ce produit antiseptique était du fluosilicate de sodium.

Je n'ai aucune donnée sur l'action physiologique de ce sel. Espérons que le Comité consultatif d'hygiène fera connaître son opinion sur ce point.

Mais n'est-il pas curieux de constater qu'en prohibant presque le plâtrage, on a mis le propriétaire — pour éviter, cette année du moins, une ruine presque certaine — dans la nécessité d'avoir recours à tort et à travers à toutes sortes d'antiseptiques, dont les effets physiologiques nous sont peu ou point connus.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CV, p. 702, 1887.

MÉTALLURGIE — METAUX — ALLIAGES

Désulfuration du Fer

Par **M. J.-E. Stead**

(Mémoire présenté à l'*Iron and Steel Institute.*)

Dans le mémoire présenté à l'*Iron and Steel Institute* (Liverpool, 22 sept. 1892), M. Stead étudie les questions suivantes :

1° Origines diverses du soufre que l'on rencontre dans la fonte; efforts tentés pour diminuer l'importance de ces origines ;

2° Conditions suivant lesquelles le soufre se combine au fer dans le haut-fourneau,et conditions suivant lesquelles il peut être éliminé dans le haut-fourneau, en passant éventuellement dans la scorie;

3° Réactions qui accompagnent le puddlage d'un fer sulfureux, lorsqu'on opère en présence d'un excès d'oxyde de fer ;

4° Elimination du soufre dans l'opération Bessemer *acide*, et dans la fabrication de l'acier sur sole *acide;*

5° Elimination du soufre dans les procédés *basiques* d'affinage;

6° Elimination du soufre par des procédés spéciaux (Heaton, Warner et autres) basés sur l'action de certains sels alcalins sur le fer en fusion ;

7° Désulfuration par le procédé Massenez;

8° Désulfuration par le procédé récent de M. Saniter.

I. Soufre provenant des matières premières.

Coke et Charbon. — Le charbon contient naturellement le soufre sous deux formes : 1° à l'état de pyrite; 2° à l'état de sulfate de chaux; le premier de ces deux états est le plus fréquent. Certains charbons sont totalement exempts de sulfate de chaux, mais on en rencontre qui contiennent jusqu'à 1 °/₀ de cette substance, soit 0,23 °/₀ de soufre. Pendant la transformation en coke, la moitié environ du soufre de la pyrite est volatilisée; mais celui du sulfate de chaux reste intégralement dans le produit final. Il est donc tout à fait désavantageux d'employer des charbons plâtrés pour la fabrication du coke metallurgique; en revanche, l'emploi de ces mêmes charbons est très-recommandable pour les fours à flamme directe, et pour le chauffage des générateurs, car le soufre qu'ils contiennent, étant fixe, reste dans la cendre, et les gaz chauds n'en contiennent pas trace.

Pendant les vingt dernières années, la teneur moyenne en soufre des meilleurs cokes anglais a été en augmentant d'une façon régulière. Il y a vingt ans, les meilleurs cokes du Durham, que l'on consomme dans les foyers du Cleveland, ne contenaient pas plus de 0,8 °/₀ de soufre, et les maîtres de forges avaient peine à accepter des livraisons qui en contenaient 1 °/₀. Aujourd'hui, les cokes que l'on emploie dans le Cleveland ne contiennent pas moins de 0,95 °/₀ de soufre, et on en brûle qui contiennent jusqu'à 1,25 °/₀ de ce métalloïde. Le broyage et le lavage du charbon éliminent une forte proportion de la pyrite, lorsque celle-ci se trouve en cristaux assez volumineux; avec des charbons ainsi épurés, on arrive à fabriquer un coke de qualité suffisante pour le haut-fourneau, alors que le charbon primitif aurait donné un produit absolument inutilisable.

L'élimination du soufre contenu dans le charbon s'effectue donc : 1° par un lavage qui élimine une certaine proportion de pyrite ; 2° par volatilisation partielle dans le four à coke.

Minerais de fer. — Le prix peu élevé de la fonte, et les faibles bénéfices que l'on retire de sa fabrication, interdisent l'emploi de méthodes dispendieuses pour la purification des minerais contenant du soufre. Deux procédés seulement sont en usage. Le premier, employé dans certains districts d'Amérique, n'est applicable qu'aux minerais magnétiques contenant des pyrites; il est basé sur l'emploi des séparateurs magnétiques. Le second, applicable à tous les minerais, consiste à les calciner, avant de les envoyer au haut-fourneau.

Dans la première méthode, il est nécessaire de broyer le minerai en poudre fine, avant de le passer au séparateur magnétique ; cet appareil élimine, non seulement les pyrites, mais encore certaines substances étrangères, telles que la silice, le phosphate de chaux, etc. Bien entendu, le minerai, préparé par ce procédé, conserve son état pulvérulent, et c'est là un immense désavantage pour le traitement ultérieur. On a remarqué, en effet, que lorsque ces minerais en poudre sont employés en grande quantité, ils entravent la descente des charges dans le haut-fourneau ; de plus, toutes les conduites sont rapidement incrustées de minerai fin entraîné mécaniquement par les gaz.

M. Stead insiste sur les difficultés que présente le traitement de ces minerais pulvérisés,et il cite, en particulier, le fait suivant qui s'est produit aux forges de Witton Park. Il s'agissait de traiter un chargement de minerai sablonneux reçu de Marbella, et présentant le même aspect que les minerais passés au séparateur magnétique. Un quart environ de ce lot fut chargé dans un haut-fourneau de 24ᵐ75, avec 75 °/₀ de bon minerai d'Espagne; le vent était soufflé à la pression de 0ᵏ25.

Les résultats furent loin d'être satisfaisants : la masse se laissant difficilement traverser par les gaz, il fut impossible d'amener le vent à une vitesse raisonnable; comme conséquence inévitable, toute la charge se prit en masse, et l'on éprouva les plus grandes difficultés à remettre le fourneau en marche. Dans le cas actuel, le soufflage de l'air était normal ; on ne peut donc attribuer la bonne

marche des hauts-fourneaux américains, qu'à un soufflage beaucoup plus énergique, toutes les fois qu'il s'agit de traiter des minerais pulvérisés. Nous ne devons pas oublier, cependant, que si l'un des deux inconvénients est évité par cette méthode, l'autre se trouve en revanche singulièrement aggravé, par ce fait que les gaz entraînent avec eux une proportion beaucoup plus considérable de minerai pulvérulent.

Lorsqu'on en est réduit à traiter de semblables minerais, il est donc nécessaire d'amener le vent à une pression suffisamment grande et, de plus, d'aménager, à la suite du haut-fourneau, des chambres de dépôt, pour récupérer le minerai entraîné mécaniquement.

La calcination est le moyen le plus généralement adopté pour débarrasser les minerais du soufre qu'ils contiennent. A Colebrook, en Amérique, le minerai magnétique est calciné dans des appareils chauffés par les gaz sortant du haut-fourneau ; on élimine ainsi 50 °/₀ du soufre.

Les calcinations répétées, suivies d'expositions à l'air, donnent également de bons résultats. Le minerai connu sous le nom de Blue Billy, par exemple, est, à l'origine, une pyrite de fer dont la composition moyenne est la suivante :

Fer	45,0
Soufre	50,0
Cuivre	2,5
Silice, etc	2,5
	100,0

La majeure partie du soufre est éliminée par un grillage dans des fours spéciaux ; le soufre s'y combine à l'oxygène de l'air, pour donner de l'acide sulfureux qui, lui-même, est éventuellement transformé en acide sulfurique. Après défournage, le minerai contient encore la totalité du cuivre, et une proportion de soufre variant de 3 à 6 °/₀. Ce minerai est alors traité pour l'extraction du cuivre : on le broie finement et, après l'avoir mélangé avec du sel marin, on lui fait subir un grillage oxydant sur la sole d'un four à réverbère ; dans ces conditions, les sulfures sont transformés en sulfates. Le sulfate de cuivre et les autres sulfates solubles sont extraits par lavage ; quant au résidu, qui contient 16-18 °/₀ d'eau, 0,40-0,50 °/₀ de soufre et 0,08 °/₀ de cuivre, il constitue le minerai de fer connu sous le nom de Blue Billy.

Si le minerai soumis à la calcination contient du carbonate de chaux, la présence de ce corps peut empêcher l'élimination du soufre. Une expérience faite à Eston sur des minerais du Cleveland qui contenaient 0,3 °/₀ de soufre, a montré que le carbonate de chaux était décomposé pendant la calcination, et que la chaux libre absorbait l'acide sulfureux produit dans l'atmosphère oxydante du four de grillage. Le soufre du sulfate de chaux étant fixe, on retrouvait dans le produit final la totalité du soufre du minerai, plus une petite quantité de cet élément qu'avaient apportée les gaz du foyer.

La calcination d'un minerai sulfuré en présence de calcaire est donc une opération inutile, puisqu'elle ne sert qu'à transformer le soufre en produits stables, tels que sulfate de baryte, de chaux, etc. ; tous ces produits et, en fait, le soufre sous toutes ses formes, se comportent de la même manière dans l'opération du haut-fourneau ; la fonte absorbe toujours la totalité de cet élément. Quant à ces sulfates, il n existe aucun moyen pratique de les éliminer, si ce n'est par un triage à la main ; encore ce procédé n'est-il applicable que lorsqu'ils ne sont pas disséminés dans toute la masse du minerai.

II. Désulfuration de la fonte au haut-fourneau.

Les faits suivants ont été tant de fois vérifiés par la pratique, que nous pouvons les considérer dès à présent comme acquis :

1° Lorsque la charge du haut-fourneau contient une proportion de chaux suffisante pour absorber la totalité du soufre et de la silice, et lorsque la température est suffisamment élevée, tout le soufre passe dans la scorie ; le métal n'en contient plus qu'une très faible quantité, souvent même pas du tout ;

2° Toutes choses égales d'ailleurs, si l'allure du haut-fourneau est moins chaude, c'est-à-dire si l'on travaille en vue d'obtenir des fontes de grain plus serré et, par conséquent, de numéro plus élevé, la teneur en soufre augmentera avec le numéro du produit ; si la température est juste suffisante pour fondre la charge, la presque totalité du soufre se retrouvera dans la fonte, et la scorie n'en contiendra qu'une très faible quantité ;

3° Plus la scorie est basique, plus la fonte lui abandonnera de soufre ;

4° Si la charge contient du manganèse et si la température est suffisamment élevée, une faible proportion du soufre restera dans la fonte, la majeure partie étant absorbée par la scorie. Le fait a été noté pour la première fois par M. Parry aux forges d'Ebbow Vale et, depuis cette époque, on a su en tirer parti dans le Cleveland. et dans d'autres districts où l'on produit des fontes basiques.

Pratiquement, si nous considérons la descente régulière d'une charge dans le haut-fourneau, nous sommes conduits à admettre que la totalité du soufre se combinera toujours, à un moment donné, à la fonte, avant même d'être absorbée par la scorie.

Voici, du reste, les résultats de quelques expériences qui ont été conduites dans le but d'étudier ce qui se passe, lorsqu'on chauffe du sulfure de fer, ou du fer contenant des sulfures, avec les diverses substances qui sont toujours présentes dans le haut-fourneau :

Lowthian Bell fondait du minerai de fer avec du coke et un excès d'alcali, à des températures diverses. Il constata que, à basse température, il se forme du sulfure de fer ; lorsqu'on élève la température en présence de charbon, le fer se sépare du soufre pour donner une fonte, et le soufre se combine à la chaux.

Percy (*Iron and Steel*, page 37) a montré que le sulfure de fer, porté à haute température, en présence de chaux ou de baryte et de charbon, donne des sulfures alcalino-terreux, et de la fonte.

Le même auteur a montré que le sulfure de fer et le fer métallique s'unissent en proportions très variables ; en fondant ensemble du sulfure de fer et du fil de fer, il a obtenu des produits parfaitement homogènes contenant 9,96 et 14,95 p. 100 de soufre (*Iron and Steel*, page 33). Une autre expérience (page 35) lui a permis d'établir que le sulfure de fer, chauffé en présence de vapeur d'eau, était décomposé avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

En chauffant pendant deux heures et demie, à la température du rouge blanc, un mélange de sulfure de fer et de charbon de bois, Percy a obtenu un globule de métal réduit, représentant 6 °/₀ environ du fer total soumis à l'essai. Dans une seconde expérience, où l'action de la chaleur fut maintenue pendant trois heures, le globule obtenu contenait 9,41 °/₀ de silicium, 89, 53 °/₀ de fer, et une forte proportion de soufre, car il dégageait de l'hydrogène sulfuré sous l'action de l'acide chlorhydrique. Etant donné la forte teneur en silicium, nous devons en conclure, ou bien que le sulfure de fer n'était pas pur, ou bien que le charbon employé pour brasquer le creuset contenait de la silice ; dans tous les cas, cette expérience ne nous indique rien de précis en ce qui concerne l'action du carbone sur le sulfure de fer.

Karsten, en répétant les expériences de Percy, a montré que le sulfure de fer ne subissait aucun changement, par fusion en presence de carbone.

En présence de ces divergences d'opinions, M. Stead a cru devoir entreprendre une troisième série d'essais. Le creuset dont il s'est servi était brasque avec du noir de fumée, et contenait environ 10 grammes de sulfure de fer ; le sulfure était recouvert de noir de fumée, et le creuset était fermé au moyen d'un couvercle en terre réfractaire : après refroidissement, le creuset était partiellement fondu, mais le contenu ne présentait pas trace de métal réduit, et le sulfure semblait n'avoir subi aucune modification. Voici le résultat des analyses avant et après fusion :

	Avant fusion.	Après fusion.
Fer	74.8 °/₀	74.3 °/₀
Soufre	25.4 —	25.7 —

Bien que l'auteur soit arrivé aux mêmes résultats que Karsten, il ne se croit pas autorisé à en conclure que le carbone pur est sans action sur le sulfure de fer; il y a peut-être là une simple question de température. Celle que Percy a atteinte dans ses expériences était capable d'amener à fusion le fer doux ; néanmoins, 6 °/₀ seulement du sulfure de fer furent décomposés en deux heures et demie. Nous pouvons donc conclure que, sauf dans des conditions de température qui ne sont jamais realisées en pratique, le sulfure de fer ne peut être réduit à l'état métallique par le carbone seul.

Ce point etant acquis, il reste à savoir si le carbone est capable de désulfurer une fonte contenant du sulfure de fer à l'état dissous. Percy fondait sous une couche de charbon de bois une certaine quantité de fonte blanche, et il maintenait pendant une heure et demie une température suffisante pour fondre le fer doux. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	Avant fusion.	Après fusion.
Soufre	0.78	0.34

La fonte blanche primitive était transformée ainsi en fonte truitée. M. Edward Riley a transformé une fonte blanche en fonte grise, en la maintenant en fusion dans un creuset brasqué au moyen de charbon de cornue; après refroidissement, le métal ne contenait plus trace de soufre. Percy et Riley sont donc arrivés, dans une certaine mesure, à des conclusions analogues ; la désulfuration est cependant plus parfaite dans un cas que dans l'autre.

Au lieu d'employer des charbons impurs, — on sait, en effet, que le charbon de cornue lui-même peut contenir des bases susceptibles de se combiner au soufre — M. Stead a répété les expériences en se servant de noir de fumée absolument pur. Le creuset, brasqué au moyen de cette substance, contenait de la fonte blanche pauvre en carbone ; elle fut maintenue en fusion pendant une heure et demie à la température du rouge blanc : après refroidissement, on ne constata pas trace de désulfuration; le même resultat fut obtenu, en substituant le charbon de bois au noir de fumée. La teneur en soufre était de 0,51 °/₀, avant comme après l'opération. Les résultats des analyses ne peuvent être entachés d'erreur, car ils ont été obtenus par deux méthodes différentes qui ont donné des chiffres identiques. Ici encore, M. Stead se trouve en contradiction avec Percy et Riley. Ses expériences ont été faites à une température supérieure à toutes celles que l'on obtient pratiquement dans le haut-fourneau, mais inférieure cependant à celle qu'ont employée Percy et Riley ; si donc la divergence qui existe, au point de vue des résultats, entre les deux séries d'expériences, tient uniquement à cette différence de température, nous ne pouvons en tirer qu'une seule conclusion : c'est que la température adoptée par M. Stead, se rapprochant davantage de celle du haut-fourneau, les conditions de l'expérience sont egalement plus voisines de celles de la pratique; or, nous venons de voir que, dans ces conditions, le carbone considéré isolément n'a qu'une très faible action désulfurante. Il ne faudrait pas cependant accepter ces conclusions comme absolument définitives; le fer employé dans les expériences de M. Stead contenait environ 2 °/₀ de phosphore, et nous ne savons pas dans quel sens ce corps pouvait influer sur les résultats.

Action de la silice sur le sulfure de fer à haute température. — Les expériences de Percy ont montré que le sulfure de fer, chauffé en présence de silice, à la température du rouge blanc, ne subit aucune transformation.

Action combinée de la silice et du carbone sur le sulfure de fer à haute température. — Hochstetter

fondait pendant deux heures un mélange de sulfure de fer, de silice et de charbon dans un creuset en graphite. Le melange contenait :

Sulfure de fer	600
Silice	600
Charbon	300

et le produit de la fusion avait la composition suivante :

Fer	80,23
Silicium	18,77
Soufre	1,00

La haute teneur de cet alliage en silicium indique nettement que l'expérience a été faite à très haute température ; on sait en effet que la teneur d'une fonte en silicium est d'autant plus élevée, que l'allure du haut-fourneau est plus chaude.

Il restait à déterminer ce qui se passe à température moins élevée, c'est-à-dire dans des conditions plus voisines de la pratique. M. Stead a fondu 2 grammes de sulfure de fer, avec un mélange de noir de fumée et de silice ; le tout était recouvert du même mélange et maintenu à la température du rouge blanc pendant une heure et demie. Après refroidissement, l'auteur a constaté que le culot était formé de sulfure de fer inaltéré, sans trace de métal réduit Dans une deuxième experience, le sulfure de fer fut remplacé par de la fonte blanche à 0,51 p. 100 de soufre. Le culot obtenu contenait 5,37 p. 100 de silicium et 0,52 p. 100 de soufre. La proportion de silicium indique encore dans ce cas, que la température était assez élevée ; nous devons en conclure que, dans les conditions ordinaires de la pratique, les réactions signalées par Hochstetter sont inadmissibles.

Turner a montré qu'un lingot de fer renfermant 13,45 p. 100 de silicium, pouvait contenir 1,46 p. 100 de soufre, et qu'un autre échantillon renfermant 10,78 p. 100 de silicium, contenait 0,45 p. 100 de soufre. Ces chiffres sont le résultat d'analyses effectuees sur des métaux fondus et parfaitement homogènes. Turner a montré également que le fer sulfureux et siliceux, contenant environ 10 p. 100 de soufre et 10 p. 100 de silicium, se liquate lorsqu'on le soumet à la fusion dans un creuset en terre réfractaire. On obtient ainsi deux métaux parfaitement distincts, dont l'un contient la majeure partie du silicium, tandis que l'autre est exceptionnellement riche en soufre ; toutefois la partie la plus riche en silicium, (13,45 p. 100) contient encore 1,46 p. 100 de soufre. Il semble donc se former à cette température un composé stable dans lequel la proportion de soufre n'est plus susceptible de diminuer. Turner resume ses observations de la façon suivante : « La désulfuration de la fonte au haut-fourneau provient de trois causes distinctes : 1° Une allure très chaude tend à empêcher l'absorption du soufre par le fer ; 2° Le laitier absorbera d'autant plus de soufre qu'il sera plus riche en chaux ; 3° La quantité de soufre retenue par le métal est influencée par la proportion de silicium, et probablement aussi par la présence de certains autres éléments contenus dans le fer. »

Un point que nous devons considérer comme acquis, c'est que, d'après Turner lui-même, le fer à haute teneur en silicium, peut encore contenir jusqu'à 1,46 p. 100 de soufre, proportion que l'on ne rencontre pas en général dans les fontes ordinaires. Enfin, nous devons ajouter que si ces faits sont exacts pour les alliages spéciaux de fer, silicium et soufre, ils ne le sont plus pour les fontes ordinaires que l'on obtient au haut-fourneau, et dont la teneur en silicium dépasse rarement 5 p. 100.

L'interprétation des résultats obtenus par Turner semble justifier pleinement cette conclusion que le degré de sulfuration des produits metalliques obtenus au haut-fourneau, n'est nullement influencé par la proportion de silicium que l'on rencontre habituellement dans les fontes. On sait du reste que les fontes siliceuses s'obtiennent en présence d'un laitier pauvre en bases. c'est-à-dire impropre à la desulfuration. M. Stead a trouvé dans des produits de ce genre jusqu'à 0,10 p. 100 de soufre, proportion qui n'est pas dépassée en général dans les fontes de bas numéro. D'autre part, M. Hadfield a analysé une soixantaine d'échantillons de fontes obtenues dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire en présence d'un laitier acide, et contenant de 8 à 12 p. 100 de silicium. Les teneurs en soufre variaient de 0,10 à 0,32 p. 100 ; or ces proportions sont rarement dépassées dans les fontes blanches contenant moins de 1 p. 100 de silicium.

Les chiffres suivants sont relatifs à deux fontes obtenues en allure chaude, mais en présence d'un laitier insuffisamment calcaire :

	Fonte blanche	Fonte grise
Silicium	1,76	4,27
Soufre	0,46	0,32

L'ensemble de tous ces faits montre d'une façon évidente que, même en allure très chaude, et dans les conditions les plus favorables à la production de fontes siliceuses, la désulfuration au haut-fourneau est impossible, si le laitier est insuffisamment pourvu de matières basiques telles que chaux, magnésie, et autres bases capables d'absorber le soufre.

De nombreuses recherches ont permis d'établir que l'addition de sulfure de fer à une fonte déterminait une décarburation plus ou moins complète du métal. Il est certain que le fer ayant plus d'affinité pour le soufre que pour le carbone, la teneur du métal en carbone sera d'autant plus faible que la proportion du soufre sera plus grande, quelle que soit la température de l'opération.

Fusion des minerais contenant du sulfate de chaux et du sulfate de baryte. — Le sulfate de baryte $BaSO^4$ contient 13,7 p. 100 de soufre ; le sulfate de chaux $CaSO^4$ en contient 23,5 p. 100.

De nombreuses expériences effectuées en creusets fermés ont montré à l'auteur, que lorsque le

minerai de fer contient de petites quantités de sulfates alcalino-terreux, le soufre de ces sulfates passe dans la fonte, aussi aisément que lorsqu'il se trouve à l'état de pyrite de fer dans le minerai.

Si l'on passe au haut fourneau un minerai contenant une assez forte proportion de sulfate de baryte, il se forme, d'après Percy, une sorte de régule, véritable sulfure double de baryum et de fer qui émerge à la surface du bain métallique, absolument comme la scorie.

Voici toute une série d'expériences sur la fusion de l'oxyde de fer, en présence de sulfate de baryte dans différentes conditions :

1° *Fusion de l'oxyde de fer pur en présence de sulfate de baryte et de matières siliceuses.* — Le mélange employé contenait :

Hématite pure	50 grammes.
Sulfate de baryte	5 —
Kaolin	5 —
Charbon de bois	un excès.

Ce mélange a été fondu au creuset de graphite. Après réduction, le bouton métallique obtenu a été analysé. Il contenait :

Soufre .... 1,66 p. 100

Si la totalité du soufre avait été absorbée par le métal, l'analyse aurait donné :

Soufre .... 1,80 p. 100

Ce résultat était à prévoir. Il montre une fois de plus, que lorsque le lit de fusion contient suffisamment de silice pour absorber les bases alcalino-terreuses, la totalité du soufre passe dans le métal.

2° *Fusion de l'oxyde de fer pur en présence de sulfate de baryte et de spath fluor.* — En fondant 50 grammes d'hématite avec 5 grammes de sulfate de baryte et 5 grammes de spath fluor, le métal obtenu contenait :

Soufre .... 0,13 p. 100

3° *Fusion de l'oxyde de fer en présence de sulfure de baryum.* — L'oxyde de fer mélangé avec du charbon de bois, a été placé sur une couche de sulfure de baryum; le tout était recouvert d'une nouvelle quantité de cette substance. Après fusion, le métal contenait :

Soufre .... 0,40 p. 100

Les expériences 2 et 3 montrent nettement que, en l'absence de silice, c'est-à-dire dans des conditions telles, que la décomposition des sulfures devient impossible, le métal tend à se sulfurer beaucoup moins facilement.

4° *Fusion de l'oxyde de fer en présence de sulfate de baryte, de chaux et de spath fluor.* — Le mélange suivant :

Hématite	50 grammes
Sulfate de baryte	5 —
Chaux	5 —
Spath fluor	8 —
Charbon de bois	en excès

a donné un métal qui contenait :

Soufre .... 0,06 p. 100

5° *Fusion de l'oxyde de fer en présence de sulfate de baryte, de chaux et de chlorure de calcium.* — Le mélange suivant :

Hématite	50 grammes
Sulfate de baryte	5 —
Chaux	5 —
Chlorure de calcium	8 —

a donné un métal contenant :

Soufre .... 0,03 p. 100

Toutes ces expériences montrent quel est le rôle exact des sulfates alcalino-terreux, dans la fusion des minerais de fer. Leur action sulfurante est due à la présence simultanée de silice qui les décompose et met leur soufre en liberté : c'est ce soufre libre que la fonte absorbe. Si donc le lit de fusion contenait une quantité de chaux plus que suffisante pour neutraliser la totalité de la silice et du soufre, on devrait obtenir un métal très pauvre en soufre, ou même totalement exempt de cet élément. Ajoutons tout de suite que ces conditions sont impossibles à réaliser en pratique.

Dans le cas des minerais sulfurés pulvérulents, tels que le « purple ore », il est probable, pour ne pas dire certain, que l'addition de chaux dans la confection des briquettes, empêcherait dans une grande mesure, la sulfuration du métal.

Le professeur Finkener, de Berlin, en chauffant au rouge un mélange de sulfate de chaux et de fer métallique, prétend avoir obtenu de l'oxyde de fer, de la chaux et du sulfure de fer. D'autre part, le Dr Wedding, dans son étude sur l'opération Bessemer *basique*, s'exprime ainsi :

« Le fait que le sulfate de chaux, maintenu au rouge en présence de fer métallique, donne de l'oxyde de fer, de la chaux et du sulfure de fer, est en contradiction absolue avec la désulfuration au convertisseur basique. »

« Le fer et le sulfate de chaux ont été chauffés dans un tube vide d'air. La masse fondue était formée *d'oxyde et de sulfure.* »

Cette seconde citation, qui n'est rien moins que vague, permet de supposer que le professeur Finkener n'adopterait peut-être pas les conclusions du Dr Wedding ; elle permet encore de supposer que M. Finkener n'a jamais déterminé à quel élément le soufre se trouvait associé à la fin de son expérience.

Etant donné le doute qui règne sur la constitution exacte d'un culot métallique renfermant du fer, de l'oxygène, du calcium et du soufre, M. Stead a entrepris une nouvelle série d'expériences pour élucider cette question. Voici la description des trois expériences :

1° *Action de la chaux sur le sulfure de fer.* — Au lieu de chauffer ensemble du sulfate de chaux et du fer métallique, M Stead a commencé par leur substituer de la chaux et du sulfure de fer. Le sulfure employé contenait environ 36 pour cent d'oxyde de fer, et 68 pour cent de sulfure de fer FeS Parties égales de chaux et de cette substance furent mélangées intimement après pulvérisation ; puis le mélange fut partagé en deux lots. Le premier lot fut chauffé en creuset pendant une heure à une température bien inférieure à celle de fusion de la fonte ; le second lot fut chauffé au blanc éblouissant. Après refroidissement, les matières furent pulvérisées finement, puis analysées avec soin.

Voici les résultats :

	A basse température	à haute température
Fer	33,90	10,15
Soufre	12,43	3,38
Chaux, oxygène etc.	53,67	86,47
	100,00	100,00

La différence de composition que présentent ces deux mélanges, provient de ce fait que les creusets étant brasqués avec de la chaux, le mélange le plus fortement chauffé en a absorbé une quantité considérable.

Dans le cas actuel, cette addition de chaux n'a aucune importance.

Pour déterminer si le fer se trouvait combiné au soufre ou à l'oxygène, l'auteur s'est basé sur ce fait que le sulfure de calcium chauffé dans un courant d'hydrogène sec, ne subit aucune altération, tandis que, dans les mêmes conditions, l'oxyde de fer est réduit à l'état métallique.

Un gramme de chaque substance fut pesé dans une nacelle de platine. Les deux nacelles, placées dans un tube de porcelaine, furent chauffées au rouge clair dans un courant d'hydrogène, jusqu'à poids constant.

Dans les deux cas, le gaz, à sa sortie du tube, était dirigé dans un laveur contenant une dissolution de sel de cadmium, dans le but d'absorber l'hydrogène sulfuré qui aurait pu se dégager. Dans l'un et l'autre cas, la solution de cadmium resta limpide ; la perte de poids subie par la substance provenait donc uniquement de l'oxygène contenu dans l'oxyde de fer.

Les pertes de poids étaient respectivement de :

A basse température	11,40 p. 100
A haute température	3,50 —

Si la totalité du fer eût été à l'état de protoxyde, et que ce protoxyde eût été réduit complètement, les pertes de poids auraient été respectivement de 9 68 p. 100 et 2,90 p. 100 ; les chiffres obtenus étant supérieurs à ces derniers, il est évident que la substance contenait une certaine proportion de peroxyde de fer. Voici, en effet, les proportions de protoxyde et de peroxyde contenues dans les deux mélanges:

	A basse température	A haute température
Peroxyde de fer	17,14 p. 100	5,93 p. 100
Protoxyde de fer	28,16 —	7,72 —
	45,30	13,65
Fer	33,90 p. 100	10.15 p, 100
Oxygène	11,40 —	3,50 —

Ces expériences montrent d'une façon concluante que, aussi bien à haute température qu'à température relativement basse, le soufre se combinera au calcium, lorsque la chaux sera en quantité suffisante ; quant au fer, il existera en combinaison avec l'oxygène.

2° *Action de la silice et du sulfure de calcium sur l'oxyde de fer.* — Le mélange de l'expérience précédente a été additionné d'une quantité de sable blanc, suffisante pour former avec la chaux un monosilicate, et le tout a été fondu dans un creuset en terre réfractaire. Après refroidissement, le fond du creuset contenait naturellement un culot de sulfure de fer recouvert d'une scorie noire, vitreuse et parfaitement fondue.

Le sulfure métallique contenait :

Fer	76,00 p. 100
Soufre (*par différence*)	24,00 —

La scorie contenait :

Soufre	0,81 p. 100

La réaction était donc la suivante :

$$FeO + CaS + SiO^2 = FeS + CaO,SiO^2.$$

3° *Action de la silice et de la scorie de haut-fourneau sur le fer exempt de soufre.* — On sait depuis longtemps qu'un fer sulfureux fondu en présence de scorie ordinaire de haut-fourneau, se désulfure

d'une façon très appréciable ; mais jusqu'ici, on n'a pas cherché à déterminer quel serait, dans les mêmes conditions, l'effet d'une scorie rendue fortement acide par addition de sable siliceux.

L'auteur a fondu au creuset de terre réfractaire le mélange suivant ;

Scorie extra-basique de haut-fourneau..........	50 grammes.
Silice..	50 —
Fonte exempte de soufre.......................	15 —

Le mélange de scorie et de silice, avant fusion, présentait la composition suivante :

Chaux et magnésie	26,00 p. 100
Silice...............................	65,50 —
Alumine............................	7,50 —
Soufre	0,84 —

Voici les résultats obtenus :

	Métal		Scorie	
	Avant fusion	Après fusion	Avant fusion	Après fusion
Soufre.........	0,01 p. 100	0,33 p. 100	0,84 p. 100	0,12 p. 100

Cette expérience montre, non seulement que le fer a absorbé du soufre, mais encore qu'une certaine proportion de cet élément a disparu par volatilisation.

Dans la marche normale d'un haut-fourneau, on ne se trouve jamais en présence de scories de cette nature. L'expérience est donc d'un intérêt purement scientifique, et les résultats qu'elle a fournis sont conformes aux prévisions de l'auteur.

D'autres expériences ont été conduites en vue de déterminer à quel degré d'acidité les scories de haut-fourneau cessent d'être désulfurantes.

D'après Lowthian Bell, il semble que, en présence de carbone, une même scorie a un pouvoir désulfurant plus considérable à haute qu'à basse temperature En discutant les détails de ces expériences, on est obligé d'admettre, que pour fondre la chaux, la présence d'une quantité considérable de matières siliceuses ait été nécessaire. Le fait ne peut être ignoré de Lowthian Bell, car, en l'absence de silice, le sulfure de calcium n'eût pu être décomposé ; d'autre part, l'élévation de température eût nécessairement donné naissance à de la fonte et à de la chaux, dont le mélange eût été impossible à fondre.

Les expériences de Lowthian Bell ont été répétées par M. Stead. Il a fait encore usage d'un mélange à parties égales de chaux et de sulfure de fer. Le premier essai a été fait à basse température, le second à température plus élevée. Dans chaque cas, le mélange était additionné d'une quantité de charbon de bois, suffisante pour réduire l'oxyde de fer, et d'une quantité de silice suffisante pour absorber la chaux. Les deux essais ont été faits au creuset de graphite.

Les resultats obtenus concordent avec ceux de Lowthian Bell. A basse température, il se sépare du sulfure de fer. A haute température, on obtient de la fonte blanche contenant 91 p. 100 de fer; à la surface du bain de fonte, on retrouve une petite quantité de sulfure de fer non décomposé.

Rôle du manganèse dans le haut-fourneau. — Percy a observé le premier, que lorsqu'on traite au haut-fourneau des minerais manganésés, la fonte que l'on obtient est peu sulfureuse, tandis que la scorie est relativement riche en soufre.

Caron est arrivé aux mêmes résultats qui ont été vérifiés du reste un grand nombre de fois depuis cette époque.

Les explications que l'on a données sur le rôle de manganèse sont absolument contradictoires.

D'après Akerman, le manganèse absorbe le soufre dans les mêmes conditions que le calcium, mais beaucoup plus énergiquement. D'après d'autres auteurs, ce serait au contraire une sorte de répulsion que le manganèse présent dans la fonte exercerait sur le soufre, ces deux éléments ne pouvant coexister dans le métal. M. Snelus admet que l'oxyde de manganèse déplace la chaux de sa combinaison avec la silice dans le laitier ; c'est alors la chaux libre qui agit comme désulfurant.

D'après Howe, le sulfure de manganèse, comme le sulfure de calcium, est moins soluble dans le fer fondu que le sulfure de fer ; il se forme donc un produit riche en soufre et en manganèse qui, tout en restant fondu, gagne la surface du bain métallique en raison de sa faible densité. Ce raisonnement de Howe est basé sur les résultats d'expériences obtenus par Caron, Riley, Ponsard et Ledebur, d'après lesquels le manganèse métallique ajouté au fer sulfureux en fusion absorbe le soufre, et donne des crasses qui viennent nager à la surface du bain. Ledebur a remarqué que ces crasses contiennent toujours plus de soufre et de manganèse que le metal lui-même. Enfin M. Massenez, directeur des forges de Hörde, a montré que le manganèse se combine réellement au soufre, et se sépare du bain métallique à l'état de sulfure. Cette théorie sous-entend que le manganèse doit être réduit, et passer dans la fonte avant de s'en séparer sous forme de sulfure. Il devra donc toujours en rester dans le métal une proportion qui, dans la pratique, varie de 1,25 à 1,75 0/0. Si le manganèse n'est pas réduit, et reste dans le laitier sous forme d'oxyde ou de silicate, sa valeur comme désulfurant devient nulle ; le fait a été démontré dans les manufactures de fer basique du Cleveland.

D'après ce qui précède, nous pouvons admettre que le rôle désulfurant du manganèse, provient de ce fait que son oxyde est réduit, au moins partiellement, et passe dans la fonte à l'état de manganèse métallique; une certaine proportion de ce manganèse métallique absorbe le soufre de la fonte, et se sépare sous forme de sulfure de manganèse. Il resterait à déterminer s'il reste reellement sous

forme de sulfure dans le laitier. Tucker et Harbord prétendent avoir obtenu des fontes à la fois très riches en manganèse et en soufre. Voici les analyses qu'ils donnent :

	N° 1	N° 2	N° 3
Manganèse........	2,26	2,54	1,76
Soufre............	0,20	0,11	0,42

Nous devons admettre qu'une telle série de métaux est tout à fait exceptionnelle. On peut du reste expliquer cette présence simultanée de soufre et de manganèse, en supposant que, par suite d'une mauvaise disposition des charges, il s'est produit en des points différents du haut-fourneau, de la fonte manganésée et du fer sulfureux ; ce mélange imparfait arrivant dans les lingotières, il est possible que le refroidissement se soit produit avant que le sulfure de manganèse ait pu se séparer du reste du métal. Si ces métaux avaient été refondus et maintenus quelque temps à l'état liquide, il y a tout lieu de supposer que la séparation se serait effectuée normalement.

Les mêmes remarques s'appliquent aux aciers manganésés obtenus par M. Hadfield ; ces aciers contenant 10 °/₀ de manganèse, n'auraient subi, paraît-il, aucune désulfuration.

Action des scories de haut-fourneau sur les fontes sulfureuses. — On a reconnu depuis longtemps que la scorie de haut-fourneau absorbe d'autant plus de soufre,qu'elle est plus basique,et que la désulfuration est d'autant plus parfaite que la quantité de scorie est plus considérable. Comme exemple à l'appui, nous pouvons citer ce qui se passe dans le Cleveland : les fontes que l'on produit dans ce district proviennent de minerais contenant 0.3 à 0.5 p. 100 de soufre ; le poids de scorie s'élève à 1,500 kilogrammes par tonne de fonte,et cette scorie est loin d'être extra-basique. Le métal obtenu ne contient cependant pas plus de soufre que les fontes d'hematite, bien que ces dernières proviennent d'un minerai qui est pratiquement exempt de soufre ; dans le traitement de l'hématite, la scorie est du reste beaucoup plus basique,et son poids n'excède pas 750 kilogrammes par tonne de métal coulé.

Lowthian Bell a réussi à transformer une fonte blanche en fonte grise par un contact prolongé avec la scorie chaude qui coulait d'un haut-fourneau produisant de la fonte n° 3.

Ledebur opérait sur une fonte contenant 2.33 p. 100 de soufre ; en la soumettant à l'action de mono et de bisilicates de chaux et de magnésie, il a obtenu les résultats suivants :

	100 parties de fonte fondues avec			
	200 parties. CaO, SiO^2	200 parties. $CaO\ (SiO^2)^2$	200 parties. $MgO\ (SiO^2)$	200 parties. $MgO\ (SiO^2)^2$
Soufre dans la fonte...........	0.079 °/₀	0.357 °/₀	0.260 °/₀	0.890 °/₀
Soufre dans la scorie...........	1.445 °/₀	0.681 °/₀	1.069 °/₀	0.290 °/₀

Aucune mention n'est faite du silicium.

Ces résultats montrent que plus la scorie est basique, et plus elle absorbe de soufre; ils montrent également que le pouvoir désulfurant de la chaux est supérieur à celui de la magnésie.

Turner soumettait à la fusion une fonte blanche siliceuse qui contenait :

Silicium..................................	4.17 p. 100
Soufre....................................	0.446 p. 100

Cette simple fusion ne déterminait aucun changement dans la composition du métal ; mais la fusion en présence de scorie de Clarence ramenait le soufre à la proportion de 0.186 p. 100.

Toutes ces expériences prouvent bien que les silicates légèrement basiques n'ont qu'un pouvoir désulfurant extrêmement faible. En opérant sur une grande échelle, Janoyer a du reste établi que « lorsque le minerai contient une proportion sensible de fer pyriteux, il ne peut fournir une fonte grise de bonne qualité, même en présence d'un excès de chaux. Le soufre diminue à mesure qu'on augmente la proportion de chaux, mais il est impossible de l'éliminer totalement, tout en obtenant une scorie fusible. » Malheureusement, les détails de l'expérience font défaut, et Janoyer a omis de mentionner quelle était la proportion de pyrite présente dans le minerai.

D'après Howe, les expériences pratiques faites aux Forges de l'Illinois, montrent que lorsqu'on substitue la calcite (carbonate de chaux ordinaire à la dolomie (carbonate de chaux et de magnésie), la fonte obtenue est moins sulfureuse, ce qui tendrait à prouver que le pouvoir désulfurant de la chaux est supérieur à celui de la magnésie.

L'emploi de la dolomie pour la fusion des minerais du Cleveland, n'a jamais donné que de mauvais résultats. Dans tous les essais, on obtenait, au lieu de fontes grises, des fontes truitées, ou même blanches,beaucoup plus riches en soufre. En même temps, la fluidité de la scorie diminuait dans des proportions considérables.

Dans l'opération Bessemer basique, la dolomie a donné de meilleurs résultats : toutefois, après quelques essais, on est revenu à l'emploi de la chaux. Il n'y a, d'autre part, aucun inconvénient à se servir de dolomie dans les hauts-fourneaux où l'on produit des spiegels ou des ferro-manganèses, car, dans ce cas, le manganèse suffit à éliminer le soufre, et la magnésie permet d'obtenir une scorie extra-basique.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que la désulfuration au haut-fourneau ne peut s'effectuer qu'à la faveur d'une température suffisamment élevée,et en présence d'une quantité suffisante de silicate basique de chaux.

Comment le soufre se comporte dans le haut-fourneau. — Nous allons maintenant étudier ce qui se passe, au point de vue de la sulfuration du fer, dans une charge, depuis son introduction au gueulard jusqu'à sa sortie au trou de coulée. Tout d'abord, tant que la température est bien au-dessous du rouge, les sulfates de chaux et de baryte, s'il y en a, ne subissent aucune altération. Lorsque la

charge est suffisamment descendue et que la température approche du rouge, les sulfates alcalino-terreux sont réduits à l'état de sulfures. A une certaine distance au-dessous de ce point, et lorsque la température est suffisante pour donner naissance à la plus petite quantité de fonte fluide capable d'exister, cette fonte absorbera pratiquement la totalité du soufre antérieurement contenu dans le minerai, qu'il existât à l'état de sulfate de baryte ou de chaux, ou à l'état de sulfure de fer. Le point où s'effectue cette combinaison se trouve au niveau des tuyères ou un peu au-dessus d'elles ; il dépend, du reste, de la qualité de fonte que l'on cherche à obtenir. Le coke qui brûle au-dessus des tuyères n'a pas d'influence nuisible, car la majeure partie du soufre qu'il contient est entraînée avec les produits gazeux de la combustion ; ce n'est qu'au niveau des tuyères que le coke peut céder son soufre à la fonte liquide.

La puissance réductrice du coke varie d'ailleurs avec la température. Plus l'allure du fourneau sera chaude, plus grande sera la hauteur à laquelle il y a production de fonte liquide et plus grande aussi sera la distance que cette fonte devra parcourir avant d'atteindre les tuyères et le creuset. Dans cette descente, le métal sera porté à des températures de plus en plus élevées,en même temps qu'il se trouvera en contact intime avec de la chaux et des silicates basiques : ce sont là autant de circonstances qui favorisent le passage du soufre dans la scorie. Si le pouvoir réducteur est suffisant, les silicates pourront subir eux-mêmes une réduction partielle ; dans ces conditions, le silicium se combinant à la fonte, la chaux mise en liberté pourra absorber de nouvelles quantités de soufre. Ainsi, les circonstances qui favorisent la réduction de la silice sont exactement les mêmes qui favorisent la désulfuration.

En allure très chaude, il est probable que le soufre du coke, en présence d'une scorie calcaire et de carbone portée à haute température, se combine directement aux matières basiques sans passer par la fonte ; on sait en effet qu'un mélange de charbon et de chaux soumis à haute température à l'action d'un courant de vapeur de soufre et d'acide sulfureux, donne du sulfure de calcium et de l'acide carbonique.

Si, au contraire, l'allure est trop froide, la moitié au plus du soufre passera dans la scorie, le reste étant absorbé par le métal.

Lorsqu'on produit des fontes de basse qualité, il est nécessaire que le point où s'opère la fusion soit très voisin des tuyères, sinon la moindre cause de refroidissement peut déterminer l'obstruction des conduites d'air, par suite de la solidification du métal ou de la scorie.

Il reste encore beaucoup à faire pour déterminer d'une façon complète et définitive la façon dont se comporte le soufre au haut-fourneau, au moins en ce qui concerne les réactions chimiques dont il est l'agent.

III. Désulfuration dans l'opération du puddlage, et dans les autres procédés reposant sur l'action des silicates basiques de fer à l'état fluide.

L'opération du puddlage, d'après Percy, ne constitue qu'un procédé très imparfait de désulfuration ; d'après lui, il est possible qu'une partie du soufre soit oxydée par l'oxygène de l'air, mais la majeure partie semble passer dans la scorie à l'état de sulfure de fer. Presque tous les praticiens ont renouvelé les observations de Percy, sans attacher à cette question l'importance qu'elle mérite. Parry, d'après ses expériences, admet que l'opération du puddlage élimine les deux tiers du soufre contenu dans le métal. M Snelus, dans son rapport sur le procédé Danks, prétend que la quantité de soufre éliminée dépend dans une grande mesure, de la proportion de cet élément dans le métal soumis au puddlage ; lorsque la teneur en soufre est très basse (0,03 p. 100), il n'y a pas trace de désulfuration ; si au contraire le métal en contient 0,76 p. 100, cette proportion est réduite de 90 p. 100 par le puddlage. Harbord admet une désulfuration de 55 p. 100 comme moyenne d'un très grand nombre d'expériences. M. Stead adopte les conclusions de M. Snelus, en ce qui concerne le puddlage ordinaire.

On pratiquait autrefois le puddlage sur des fontes contenant de 0,50 à 0,70 p. 100 de soufre, et le métal obtenu ne contenait jamais plus de 0,10 p. 100 de cet élément (en moyenne 0,07 p. 100) ; encore une partie de ce soufre se trouvait-elle dans les parcelles de scorie adhérentes au métal, le fer lui-même en étant à peu près exempt.

Au cours d'une grève des ouvriers carriers, le directeur des forges de Witton Park ne pouvant se procurer le calcaire indispensable à l'opération du puddlage, dut lui substituer de la scorie de haut-fourneau. Comme il était à prévoir, le métal obtenu contenait la totalité du soufre introduit avec la scorie, soit environ 1 à 1,25 p. 100. Le silicium n'avait pas varié, et restait à 1 p 100. La majeure partie de ce soufre se trouvait du reste à la partie externe des loupes, puisque quelques-uns des lingots, après un travail soigné au marteau-pilon, ne contenaient plus que 0,12 p. 100 de cet élément. Il y avait donc une désulfuration de 90 p. 100.

Procédé Lowthian Bell. — Ce procédé consiste à soumettre le fer fondu à l'action d'oxydes de fer, dans un four de construction spéciale. Voici les résultats obtenus par ce traitement :

	Avant traitement	Après traitement
Carbone	3,264	1,273
Silicium	1 493	0,009
Soufre	0,113	0 024
Phosphore	1,516	0,065

La désulfuration, dans cet exemple, atteint 78 p. 100.

Procédé Krupp. — Ce procédé, très analogue au précédent, mais breveté deux mois plus tard, repose sur l'emploi d'un four rotatif à garnissage d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse. On pro-

longe l'action de ce garnissage sur le fer en fusion, jusqu'à ce que le carbone commence à brûler. D'après les analyses de Holley, les résultats obtenus aux aciéries Krupp sont les suivants :

	Avant le traitement	Après le traitement.
Carbone	3,30	3,32
Silicium	0,39	0,023
Phosphore	0,74	0,106
Soufre	0,09	0,029
Manganèse	2,32	0,058

La quantité d'oxyde employée représente environ 14 p. 100 du poids du métal traité. Si, dans ce cas, la scorie absorbait la totalité du soufre, elle devrait en contenir environ 0,42 p. 100, tandis que l'analyse n'en accuse que 0,08 p. 100. Dans tous les cas, la désulfuration atteint 68 p. 100, et est imputable en grande partie à la présence du manganèse.

Procédé Henderson. — Dans ce procédé, on dame fortement sur la sole du four à puddler un mélange de spath fluor et d'oxyde de fer finement pulvérisé ; le métal coulé chaud cède à ce mélange le silicium, le phosphore, le soufre, et une partie du carbone. Pour les fontes peu sulfureuses, la désulfuration peut être nulle ; pour les fontes très sulfureuses, elle peut atteindre jusqu'à 99 p. 100. Ce procédé semble basé uniquement sur l'action de l'oxyde de fer ; en réalité, il est probable que le spath fluor joue un rôle important dans l'élimination du soufre.

En pratique, tous ces procédés reposent donc sur l'action des oxydes, silicates ou phosphates de fer *à l'état fluide* ; on peut admettre en effet que toutes ces substances, mises en contact avec le fer fondu, ne peuvent avoir d'action sur lui, qu'autant qu'elles ont été amenées elles-mêmes à l'état fluide. Quant aux réactions chimiques, elles sont absolument les mêmes dans tous les cas. Nous devons noter cependant, comme cas particulier, le métal Krupp dont la forte teneur en manganèse facilite la désulfuration dans une large mesure ; l'oxyde de fer n'a donc, dans ce cas, qu'un rôle tout à fait secondaire, au point de vue de l'élimination du soufre.

Percy a montré qu'en chauffant un mélange de sulfure et de peroxyde de fer dans un creuset en terre réfractaire, on obtient de l'oxyde magnétique Fe^3O^4, et l'oxygène en excès transforme le soufre en acide sulfureux, d'après l'équation :

$$FeS + 10\,Fe^2O^3 = 7\,Fe^3O^4 + SO^2$$

Comme l'opération était faite en creuset, il se peut que l'oxyde de fer ait eu une action sur la silice de la matière réfractaire, en sorte que le rôle du silicate de fer devrait entrer en ligne de compte ; il est donc préférable de n'attacher aucune importance à cet essai.

D'après une autre expérience effectuée au laboratoire de Percy, lorsqu'on ajoute au bain un excès de sulfure de fer, on obtient une masse parfaitement homogène, constituée par du silicate de fer contenant du sulfure de fer à l'état dissous ; malheureusement, les résultats d'analyse font totalement défaut

Finkener chauffait dans une nacelle de platine un mélange de sulfure et de peroxyde de fer. « La nacelle était placée dans un tube vide d'air ; le mélange fut obtenu à l'état parfaitement fluide, mais la capsule fut percée et le tube fondu. »

D'après Wedding, « le sulfure de fer combiné à l'oxyde magnétique est très-stable ».

La preuve la plus concluante de la stabilité des mélanges d'oxydes et de sulfures de fer a été fournie par les expériences relatives au procédé Hollway. L'essai consistait à souffler de l'air à travers du sulfure de fer fondu contenant du cuivre, et en présence de silice ajoutée sous forme de sable. Lorsque la silice était en trop faible quantité, on obtenait une scorie parfaitement homogène dont la composition était sensiblement la suivante :

Fer	64,11
Soufre	15,82
Silice	4,65
Oxygène (par différence)	15,42
	100,00

La scorie normale, obtenue en ajoutant suffisamment de silice pour saturer les bases, était formée de proto-silicate de fer, contenant à l'état dissous, ou plutôt à l'état combiné, une proportion de sulfure de fer représentant de 3 à 5 p. 100 de soufre. Si, par un sursoufflage modéré, on transformait une forte proportion de protoxyde de fer en peroxyde, la totalité du soufre était éliminée, probablement à l'état d'acide sulfureux. Voici la composition des scories, avant et après le sursoufflage :

	Avant oxydation.	Après oxydation.
Silice	30,05	34,34
Protoxyde de fer	54,62	25,10
Peroxyde de fer	3,71	33,83
Fer	4,27	—
Protoxyde de manganèse	0,37	0,12
Alumine	2,06	1,81
Oxyde de zinc	1,75	0,73
Oxyde de cuivre	0,22	2,39
Oxyde de plomb	0,10	0,03
Chaux	0,37	0,24
Magnésie	0,45	0,30
Soufre	2,55	0,15
Arsenic	Traces	0,00
Acide phosphorique	—	0,031
Oxygène, etc. (non dosé)	—	1,45

Le fait que les silicates basiques de fer peuvent dissoudre du sulfure de fer, est mis encore en évidence par l'analyse des scories de puddlage. Presque toutes contiennent une proportion de sulfure variant de 0,24 à 3 p. 100. Les expériences de Parry et de Snelus concordent avec celles de M. Stead, et tendent à prouver que, dans la désulfuration au moyen de silicates basiques, une partie

du soufre passe dans la scorie à l'état de sulfure de fer, tandis que l'autre partie est éliminée sous forme d'acide sulfureux.

De tous ces faits, il résulte que la désulfuration par les silicates de fer peut être expliquée par deux théories différentes :

1° La scorie a plus d'affinité pour le sulfure de fer que le fer lui-même. Dans ce cas, le sulfure de fer est simplement déplacé, et passe en presque totalité dans la scorie; une fois ce premier terme atteint, une partie seulement du sulfure est oxydée, soit par l'oxygène atmosphérique, soit par la vapeur d'eau qui provient du combustible ; dans tous les cas, cette oxydation donne de l'oxyde de fer qui reste dans la scorie, et de l'acide sulfureux qui se dégage ;

2° Le peroxyde de fer de la scorie agit directement sur le sulfure de fer ; dans ce cas, il y a également oxydation du soufre, et production d'acide sulfureux.

Si nous acceptons cette seconde hypothèse, nous devons vérifier l'exactitude de l'un des deux faits suivants :

1° Ou bien l'acide sulfureux se dégage en totalité, et alors nous ne devons pas trouver de soufre dans la scorie ;

2° Ou bien cet acide sulfureux est partiellement réduit après sa production, et alors nous devons admettre que, par une réaction inexpliquable, il se combine de nouveau au fer, forme du sulfure, lequel se dissout dans les silicates basiques ou s'y combine.

M. Stead a entrepris d'éclaircir la nature de ces réactions, mais il s'est bientôt trouvé en présence de difficultés insurmontables, les essais effectués en creuset au moyen de fonte ordinaire et de scorie, ne donnant que des résultats peu satisfaisants; le principal inconvénient de ces expériences sur de petites quantités de matière, est que l'addition du désulfurant détermine un bouillonnement rapide et une solidification du métal à l'état spongieux. Pour obvier à ce défaut, M. Stead a préparé un mélange ne contenant ni carbone ni silicium, mais contenant assez de phosphore pour maintenir le métal fluide à une température relativement basse.

Voici la composition de ce métal :

Fer	90,70	p. 100
Phosphore	7,10	—
Soufre	1,86	—

Le désulfurant était un silicate basique de fer, obtenu en fondant un mélange de sable et de tournure de fer, dans un creuset en terre réfractaire. C'est dans ce mélange en fusion que l'on ajouta une petite quantité du phospho-sulfure de fer précédent, après avoir retiré le creuset du feu. Pendant l'agitation, il ne semblait pas se dégager de gaz, et l'on ne percevait aucune odeur d'acide sulfureux. Après une agitation d'une minute, le mélange parfaitement fluide fut coulé et abandonné au refroidissement. Les analyses du métal et de la scorie avant et après l'opération ont donné les résultats suivants :

	SCORIE		MÉTAL	
	Avant p. 100	Après p. 100	Avant p. 100	Après p. 100
Soufre	0,06	0,27	1,86	0,27

Cette expérience, quoique très-grossière, montre cependant qu'il ne s'est pas dégagé une quantité appréciable d'acide sulfureux, bien que la désulfuration du métal soit considérable.

La présence d'une forte proportion de soufre dans la scorie, alors que cette dernière n'en contenait qu'une faible quantité avant l'expérience, parle nettement en faveur de la théorie d'après laquelle le sulfure de fer est simplement déplacé et non pas oxydé directement.

La question est loin d'être épuisée, et M. Stead espère la résoudre complètement dans un avenir prochain.

IV. Rôle du soufre dans les procédés acides d'affinage.

1. *Bessemer acide.* — Wedding (*Procédé Bessemer basique*, page 143) s'exprime ainsi sur le rôle du soufre dans le convertisseur acide :

« On sait que dans l'opération Bessemer *acide*, le soufre se dégage en abondance à l'état d'acide sulfureux ; les réactions qui se passent entre le sulfure de fer, le carbone et la silice tendent en effet à donner de l'acide sulfureux, en même temps qu'un acier carburé et siliceux. Dans ces conditions, 92,8 à 97,5 p. 100 du soufre sont éliminés. »

Lowthian Bell, dans ses *Principes de la fabrication du fer et de l'acier*, a établi un certain nombre de formules représentant les réactions qui se passent au convertisseur; d'après ces formules, la désulfuration, dans le procédé *acide*, serait très-faible, et même pratiquement nulle. C'est du reste l'opinion généralement admise.

Si le métal, avant d'être soumis au soufflage, est fondu au cubilot, il absorbe encore de 0,01 à 0,06 p. 100 de soufre provenant du combustible ; cette proportion varie du reste avec la quantité et la qualité du coke employé ; le calcaire ajouté comme fondant peut aussi abandonner au métal une petite quantité de soufre. Dans ces conditions, la teneur de l'acier en soufre est toujours supérieure à celle de la fonte.

D'après Howe, les expériences de White aux aciéries de Bethleem (Amérique) ont montré que l'acier contenait plus de soufre que le metal coulé dans le convertisseur. Ceci résulte non seulement d'une désulfuration nulle, mais encore d'une concentration du soufre, puisqu'il y a scorification partielle du fer.

Lowthian Bell, en affinant au convertisseur des fontes du Cleveland, aux forges de Spennymoor, n'a constaté aucune désulfuration.

Snelus, à Dowlais, a travaillé des fontes contenant 0,014 p. 100 de soufre ; l'acier obtenu n'en contenait que des traces. Mais, dans ce cas, la teneur initiale en soufre est beaucoup trop faible pour servir de base à une comparaison.

Baker, à Sheffield, chargeait au convertisseur des fontes contenant 0,107 p. 100 de soufre ; après soufflage, le métal n'en contenait plus que 0,093 p. 100.

Aux forges de Seraing, la fonte chargée contenait 3,75 p. 100 de manganèse, et 0,04 p. 100 de soufre ; l'acier obtenu ne présentait pas trace de désulfuration.

Si l'on tient compte de la concentration occasionnée par la combustion de certains éléments pendant le soufflage, il semble naturel d'admettre que l'absence de désulfuration n'est qu'apparente, et que, en réalité, cette désulfuration est précisément égale à la perte de poids subie par le métal pendant l'affinage, c'est-à-dire 10 à 11 p. 100.

Cette absorption de soufre doit être attribuée, soit au manganèse primitivement contenu dans la fonte, soit à celui qu'on ajoute pendant l'opération, sous forme de spiegel ou de ferro-manganèse.

Quant à la théorie d'après laquelle la silice oxyderait le soufre pendant la première partie de l'opération, elle doit être absolument écartée, pour les raisons suivantes :

1° En réalité, il n'existe jamais de silice libre, lorsque le silicium a été oxydé. On sait, en effet, que l'oxyde magnétique et les autres oxydes de fer qui se forment près des tuyères sont les meilleurs absorbants de la silice. Il y a réduction partielle avec formation de fer métallique et de silicate de fer ; mais, dans aucun cas, il n'y a formation de silice libre ;

2° En admettant même qu'il y ait production de silice libre, la température, dans la première phase de l'opération, n'est pas assez élevée, et la durée du contact n'est pas suffisamment longue pour qu'on puisse rapprocher ces conditions de celles réalisées par Percy dans les expériences que nous avons relatées.

2. *Opération Martin acide*.— Snelus, Hardisty, et bien d'autres observateurs ont montré que, dans l'opération sur sole acide, non seulement il n'y a pas désulfuration, mais que les gaz du four introduisent fréquemment une petite quantité de soufre dans le métal.

D'après M. Stead, l'affinage sur sole acide d'une fonte à 0,01 p. 100 de soufre donne un acier dont la teneur en soufre varie de 0,025 à 0,04 p. 100. Enfin, si l'on affine le bain au moyen de minerai oxydé, la majeure partie du soufre de ce minerai (s'il en contient) passe dans l'acier.

D'après Willis (*Journ. of Iron and Steel Inst.*, 1890), un minerai contenant du sulfate de baryte, abandonne 30 p. 100 de son soufre au métal affiné.

Ce que nous avons dit à propos de la combustion du silicium dans le convertisseur, s'applique encore à l'opération Martin. Le bain metallique est toujours recouvert d'une scorie siliceuse, et le fait que cette scorie n'a aucune action désulfurante sur le métal, réduit à néant la théorie d'après laquelle cette même scorie aurait un effet quelconque dans l'opération Bessemer.

V. Rôle du soufre dans les procédés basiques d'affinage.

1. *Opération Bessemer basique*. — La plupart des observateurs s'accordent à admettre avec Massenez et Finkener que l'opération au convertisseur basique élimine une notable proportion de soufre.

Finkener a soufflé un métal contenant 1,08 p. 100 de soufre et 1,0 p. 100 de manganèse. Au bout de 2 minutes et demie, la proportion de soufre tombait à 0,047 p. 100 ; puis elle se relevait graduellement pour atteindre 0,055 p. 100 à la fin du soufflage ; après l'addition de spiegel et de ferro-manganèse, elle tombait de nouveau à 0,045 p. 100.

A Hörde, la fonte traitée au convertisseur basique contenait 0,42 p. 100 de soufre, et seulement 0,41 p. 100 de manganèse ; la désulfuration ne commença à devenir sensible qu'après la première période de sursoufflage ; à ce moment, le métal contenait encore 0,26 p. 100 de soufre. Après l'addition de spiegel et de ferro-manganèse, il n'en contenait plus que 0,15 p. 100.

A Eston, M. Stead a constaté qu'une fonte contenant 0,05 p. 100 de soufre, ne se désulfurait pas au convertisseur basique, mais que pour une fonte à 0,16 p. 100 de soufre, la proportion de cet élément s'abaissait à 0,10 p. 100 dans le produit final.

A Hörde, Kupelwieser a constaté que, pendant le soufflage d'une fonte, le soufre augmentait de 0,152 à 0,206 p. 100 ; il retombait à 0,133 p. 100 après l'addition de spiegel et de ferromanganèse.

A Witkowitz, l'acier contenait autant de soufre que la fonte primitive.

Au Creusot, d'après Wedding, en continuant le soufflage après l'élimination du phosphore, on est parvenu à réduire la proportion de soufre de 0,02 p. 100 à 0,03 p. 100.

M. C. H. Ridsdale a constaté qu'aux forges de la North-Eastern Steel C°, le soufre est réduit de 0,09 à 0,03 au convertisseur basique ; la fonte traitée contient 1,5 p. 100 de manganèse.

Lowthian Bell donne les résultats de quelques analyses effectuées sur les aciers de Hörde obtenus en traitant des fontes blanches au convertisseur basique. Ces analyses montrent une désulfuration de 73 p. 100. Mais c'est là un cas que l'on doit considérer comme exceptionnel.

Tous ces résultats, à l'exception de ceux fournis par Kupelwieser, semblent montrer que la proportion de soufre éliminée au convertisseur basique est d'autant plus grande que la fonte primitive

est elle-même plus sulfureuse. Sans tenir compte de la concentration par perte au soufflage, nous relevons en effet les chiffres suivants :

Soufre dans la fonte	Soufre dans l'acier	Désulfuration
0,42 p. 100	0,15 p. 100	64 p. 100
0,307 —	0,85 —	73 —
0,160 —	0,10 —	37 —
0,09 —	0,06 —	33 —
0,05 —	0,05 —	nulle

En tenant compte des pertes au soufflage, les nombres indiqués ci-dessus doivent être majorés d'environ 15 p. 100.

D'après Wedding (*Journ. of Iron and Steel Inst.* 1890, p. 539 vol. II), la désulfuration très nette que l'on constate à la fin du soufflage, au moment des additions de manganèse, n'a rien qui puisse surprendre « puisque le manganèse est un désulfurant très energique. » Le même auteur établit qu'une partie du soufre est oxydée, et se dégage du convertisseur à l'état d'acide sulfureux. La scorie provenant du soufflage d'une fonte très sulfureuse, contient en effet une quantité de sulfure de calcium qui n'est pas en rapport avec la perte en soufre subie par le métal ; une partie de ce soufre a donc certainement disparu par volatilisation.

2° *Opération Martin basique.* — D'après M. Harbord (Mémoire présenté à *l'Iron and Steel Institute*), la désulfuration sur sole basique varie entre 45 et 50 p. 100, lorsqu'il s'agit de fontes très sulfureuses.

Soufre dans le métal chargé	Soufre dans l'acier	Désulfuration
0.23 p. 100	0,125 p. 100	45 p. 100
0,18 —	0,089 —	50 —
0,40 —	0,200 —	50 —

Voici d'autres résultats fournis par M. Hardisty :

Soufre dans la charge	Soufre dans l'acier	Désulfuration
0,22 p. 100	0,15 p. 100	31 p. 100
0,15 —	0,11 —	26 —
0,10 —	0,065 —	34 —
0,07 —	0,050 —	30 —
0,04 —	0,025 —	37 —
0,025 —	0,015 —	40 —

La désulfuration moyenne atteint 33 p. 100.

D'après Wedding (*Journal of. Iron and Steel Institute*, 1890, vol. II, p. 539), la désulfuration sur sole basique est nulle ou à peu près, en sorte que les métaux obtenus par ces procédés sont plus sulfureux que les aciers Bessemer. Cet avis est partagé par M. Saniter, et un grand nombre de praticiens. Nous devons en conclure que les résultats de Harbord et Hardisty sont absolument exceptionnels. Un exemple cité par Wedding montre qu'à la fin de l'opération, la teneur en soufre s'élève de 0,067 à 0,087 p. 100.

Finkener, discutant les réactions qui se passent au convertisseur basique, prétend que « il est impossible d'éliminer le soufre, à l'état de sulfate de chaux, car ce composé est réduit par le fer avec production de chaux, d'oxyde et de sulfure de fer; il en est de même des autres composés sulfureux qui tendraient à se former : tous ces composés sont réduits par le fer. »

D'autre part, Wedding s'exprime ainsi : « Si l'action du soufre dans le haut-fourneau peut être comparée, d'une part, avec son action au convertisseur acide, et d'autre part avec son action dans le convertisseur basique, il s'ensuit que, dans ce dernier cas, il doit y avoir désulfuration en présence de calcium et de manganèse. En effet, dans l'opération acide, l'action oxydante de l'air s'ajoute à celle de la silice libre, tandis que, dans l'opération basique, ces deux conditions font défaut. La désulfuration est donc facilitée dans ce dernier cas. »

Plus loin, Wedding fait remarquer que « au convertisseur basique, le soufre ne commence à disparaître que pendant la période de sursoufflage », et il ajoute : « De nombreuses recherches ont permis d'établir que, pendant la déphosphoration, le manganèse passe de nouveau dans le bain métallique et le désulfure partiellement. »

En présence des théories de Wedding et de Finkener, et en tenant compte de ce fait que la chaux seule, ou les scories fortement calcaires, ont un pouvoir désulfurant très bien établi, il semble que la désulfuration au convertisseur basique soit due à l'une des quatre causes suivantes, ou même à une combinaison de plusieurs d'entre elles :

1° Le manganèse ajouté au métal entraîne, en se scorifiant, une certaine proportion de soufre.

2° Le manganèse scorifié est de nouveau réduit pendant la déphosphoration, et absorbe du soufre.

3° La scorie calcaire qui recouvre le bain métallique peut également absorber du soufre, d'autant plus que la surface du bain est toujours plus riche en carbone que le reste de la charge.

4° Une partie du manganèse ajouté sous forme de ferro-manganèse, se sépare certainement du bain métallique, et entraîne avec lui une partie du soufre.

Toutes ces réactions, relatives à l'opération basique, n'ont pas encore été expliquées d'une façon absolument satisfaisante, et leur étude est encore à faire. Le sujet est d'ailleurs digne de la plus haute attention de la part des métallurgistes.

Procédé Rollet. — Ce procédé consiste à maintenir à haute température la fonte en fusion, sous un

mélange légèrement réducteur et légèrement oxydant, obtenu en mélangeant de la chaux avec du minerai de fer et du spath fluor, la composition de ce mélange variant avec la qualité de fonte que l'on soumet au traitement.

D'après Rollet, la désulfuration atteint et dépasse même 99 p. 100.

L'opération est conduite dans un cubilot à water-jacket ou à garnissage basique ; comme combustible, on se sert de coke; on ajoute à la charge un grand excès de chaux, et 2,5 à 4,8 p. 100 de spath-fluor, de façon à obtenir une scorie qui ne contienne pas plus de 2 p. 100 de silice.

Ce procédé n'a pas été étudié d'une façon complète. MM. Stead et Saniter ont cependant établi que la chaux seule était capable de désulfurer le fer ; il est donc probable que la désulfuration constatée dans le procédé Rollet est bien due à l'emploi d'une scorie fortement calcaire et en très grand excès.

VI. Procédés de désulfuration basés sur l'emploi de sels alcalins.

Procédé Heaton. — Ce procédé est basé sur l'action oxydante du nitrate de soude. On place le sel dans le récipient qui doit recevoir le métal, et on le maintient contre le fond au moyen d'un couvercle en fer. A mesure que le métal fondu arrive dans le récipient; l'oxygène du nitrate de soude agit sur lui en éliminant une partie du phosphore, la totalité du silicium, et la presque totalité du soufre. Le professeur Miller a analysé trois échantillons de métaux traités par ce procédé aux usines de Langley. Voici les chiffres qu'il donne :

	Fonte de cubilot	Acier dur	Acier doux
Carbone	2,830	1,800	0,993
Silicium (avec traces de titane)	2,950	0,266	0,149
Soufre	0,113	0,018	Traces.
Phosphore	1,455	0,298	0,292
Arsenic	0,041	0,039	0,024
Manganèse	0,318	0,090	0,088

M. Snelus a confirmé les résultats du professeur Miller, et a trouvé dans la scorie une quantité considérable de sulfate de soude, provenant sans nul doute de l'action de l'oxygène du nitrate sur le soufre du métal.

M. Stead a trouvé également qu'on obtient une désulfuration complète par l'emploi du nitrate de soude.

Procédé Warner. — Au point de vue de l'opération, ce procédé ressemble au précédent, mais le nitrate de soude est remplacé par un mélange de calcaire et de carbonate de soude brut. La réaction dure environ dix minutes. Voici quelques-uns des résultats obtenus par ce procédé :

	Avant	Après	Avant	Après
Soufre	0,18	0,04	0,10	0,01
Silicium	1,40	0,70	1,00	0,10
Désulfuration		77 p. 100		90 p. 100

La scorie contient une partie du soufre à l'état de sulfure alcalin soluble.

Procédé Ball et Wingham. — MM. Ball et Wingham ont fondu du fer sulfureux en présence de substances telles que : cyanure de potassium, soude caustique, carbonate de soude et ferrocyanure de potassium. Les chiffres suivants représentent les meilleurs résultats obtenus dans chaque série d'essais.

SUBSTANCES EMPLOYÉES	SOUFRE DANS LE MÉTAL	DÉSULFURATION
Cyanure de potassium	0,72 p. 100	100 p. 100
Carbonate de soude et cyanure	0,46 —	87 —
Carbonate de soude seul	1,11 —	86 —
Carbonate de soude et soude caustique	0,26 —	92 —
Soude caustique seule	0,72 —	83 —
Sodium métallique	0,18 —	100 —

VII. Procédé Massenez.

Ce procédé consiste à fondre dans un appareil spécial une fonte pauvre en manganèse, et riche en soufre, avec un métal peu sulfureux, mais riche en manganèse ; le manganèse de l'une des charges absorbe le soufre de l'autre, et le sulfure de manganèse ainsi formé gagne la surface du bain, en raison de sa faible densité. C'est Caron qui montra le premier le pouvoir désulfurant du manganèse ; son expérience consistait à fondre un fer sulfureux avec du ferro-manganèse à 6 p. 100 de manganèse ; il obtint ainsi une désulfuration de 90 p. 100. Après lui, Parry montra que les fontes que l'on obtient au haut-fourneau, sont d'autant moins sulfureuses, que la charge contient plus de manganèse.

D'après Percy « l'action du manganèse tend à oxyder le soufre, et l'élimine à l'état d'acide sulfureux ». L'opinion de Caron est au contraire que l'action oxydante est nulle. Enfin, d'après Ponsard, on peut éliminer 80 à 90 p. 100 de soufre, en agitant la fonte avec du ferro-manganèse dans la poche de coulée ; une partie de soufre exige 2,6 parties de manganèse pour être absorbée ; la totalité du soufre éliminé se retrouve dans la scorie.

M. Edward Riley, dans une expérience faite en 1877, fondait au creuset une fonte à 0,207 p. 100 de soufre avec 10 p. 100 de ferro-manganèse ; le produit final ne contenait plus que 0,037 p. 100 de soufre, mais M. Riley ne donne aucune explication sur les réactions qu'il a observées.

Walrand a fondu dans deux creusets différents du fer sulfureux et du spiegel ; une fois la fusion opérée, le métal fut coulé dans le creuset contenant le spiegel. Walrand constata un dégagement d'acide sulfureux, et la teneur du métal en soufre fut réduite de 0,5 p. 100 à 0,06 p. 100. Voici les résultats d'une expérience dans laquelle on a coulé trois métaux de compositions différentes, dans le même *mélangeur* :

	MÉTAL 1	MÉTAL 2	MÉTAL 3	APRÈS PASSAGE AU MÉLANGEUR
Fer	92,65	93,40	91,81	92,41
Carbone combiné	3,00	2,80	3,05	3,05
Manganèse	1,72	1,30	2,50	1,68
Silicium	0,46	0,20	0,80	0,69
Soufre	0,15	0,20	0,08	0,04
Phosphore	2,02	2,10	2,39	2,13

La scorie résultant du mélange contenait :

Silice	32,30 p. 100
Fer	5,80 —
Manganèse	33,46 —
Soufre	5,75 —

Enfin M. Stead, en fondant au creuset de graphite un mélange de sulfure de fer et de ferro-manganèse, a obtenu une scorie qui contenait :

Manganèse	56 p. 100
Soufre	28 —
Fer	1 —

ce qui montre bien que la réaction se passe suivant la formule

$$FeS + Mn = MnS + Fe.$$

Lorsque les fontes manganésées sont refondues au cubilot, et coulées de nouveau, le refroidissement lent tend à accumuler le sulfure de manganèse à la partie supérieure du lingot. Le fait semble avoir été noté pour la première fois par M. Harold Ridsdale, qui a analysé séparément la partie supérieure et la partie inférieure d'un même lingot de fonte manganésée, et a trouvé les résultats suivants :

	Partie supérieure	Partie inférieure
Soufre	0,75 p. 100	0,112 p. 100
Manganèse	1,35 —	0,547 —

Il est intéressant de noter que cette grande proportion de soufre et de manganèse à la partie supérieure du lingot, n'a pas pour conséquence de rendre la fonte plus blanche. Nous pouvons en conclure, que lorsqu'une fonte contient du soufre et du manganèse, et que ces deux éléments sont combinés l'un à l'autre, ils n'ont pas sur le carbone la même influence que lorsqu'ils sont combinés séparément au fer ; en d'autres termes, le carbone peut se présenter sous forme de graphite, même en présence de sulfure de manganèse dissous dans la fonte.

VIII. Procédé Saniter. (1)

Pour l'opération Martin *basique*, le procédé Saniter consiste essentiellement à ajouter environ 25 kilogrammes de chlorure de calcium brut par tonne d'acier. Cette addition se fait, lorsque la charge est fondue, et l'on ajoute en plus une quantité de chaux supérieure à celle employée ordinairement dans cette opération. L'opération elle-même est du reste conduite absolument suivant les règles en usage.

Voici quelques résultats d'analyse obtenus par M. Stead aux aciéries de Wigan, où le procédé Saniter fonctionne régulièrement.

1° Additions basiques.

MATIÈRES RÉFRACTAIRES	Peroyde de fer	71,80 p.100
	Protoxyde de fer	9,70 »
	Acide phosphorique	1,50 »
	Matière siliceuse	4,00 »
	Soufre	0,30 »
CHAUX	Chaux	93,00 »
	Magnésie	1,05 »
	Alumine	0,55 »
	Peroxyde de fer	traces
	Silice	1,25 »
	Acide sulfurique	0,10 »
	Perte par calcination	4,05 »
		100,00

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Janvier, 1893, p. 43.

2° Chlorure de calcium.

Le chlorure de calcium employé contenait :

Chlorure de calcium (par différence)	70,27 p. 100
Chlorure de magnésium	0,18 »
Silice et oxyde de fer	0,11 »
Sulfate de chaux	traces »
Eau	29,44 »
	100,00

Voici les résultats obtenus au moyen de ces additions :

I. — MÉTAL

	ANALYSE DE LA CHARGE	7 h. 20 Après fusion	8 h. 35 Après addition de $CaCl^2$	10 h. 10	11 h. 30	ACIER
Carbone	1,67	0,40	0,33	0,22	0,15	0,15
Silicium	0,15	traces	—	—	—	traces
Soufre	0,37	0,36	0,093	0,082	0.058	0,047
Phosphore	1,67	1,25	1,106	0,340	0,065	0,056
Manganèse	0,46	0,22	—	—	—	0,590

II. — SCORIE

	Avant addition de $CaCl^2$.	Après addition de $CaCl^2$	Scorie finale
Chaux	58,50	54,65	48,98
Chlorure de calcium	—	7,70	2,02
Fer	—	2,20	10,20
Protoxyde de manganèse	—	2,80	5,01
Silice	—	10,75	10,20
Acide phosphorique	—	10,81	12,30
Soufre	—	1,25	0.65

Soufre éliminé au bout de 1 h. 1/4 (après addition de $CaCl^2$) = 73 p. 100.
Soufre éliminé total = 87 —

Dans une seconde opération, faite également aux acieries de Wigan le 9 août 1892, les prises d'échantillons ont donné à M. Stead les résultats suivants :

I. — SCORIE

	Charge après fusion	1 heure après addition de $CaCl^2$	Scorie à la coulée
Chaux	42,42	44,34	47,86
Chlorure de calcium	traces	6,65	1,66
Magnésie	5,11	4,61	4,03
Protoxyde de manganèse	7,18	3.20	3,37
Peroxyde de fer	2,43	2,28	4,57
Protoxyde de fer	4,63	3,34	10,41
Alumine	2,24	1,65	1,78
Silice	19,45	14,45	11,75
Soufre	0,28	0,53	0,57
Acide phosphorique	15,34	18,60	13,73
Non déterminé	1,02	0,81	0,55
Total	100,14	100,26	100,28
A retrancher O de CaO combiné à S	0,14	0,26	0,28
Total	100.00	100,00	100,00

II. — MÉTAL

	Charge après fusion	1 heure après addition de $CaCl^2$	Scorie à la coulée
Carbone	0,83	0,34	0,120
Manganèse	—	—	0,650
Silicium	traces	nul	nul
Soufre	0,17	0,082	0,055
Phosphore	1,07	0,65	0,048

Il est évident que, dans cette charge, la proportion de chaux n'est pas assez forte ; aussi la désulfuration est-elle relativement faible :

Soufre éliminé au bout d'une heure (après addition de $CaCl^2$) = 52 p. 100.
Soufre éliminé total = 67 —

Désulfuration de la fonte liquide. — Le procédé Saniter appliqué à la désulfuration de la fonte en fusion, est très-analogue à ceux de MM. Heaton et Warner (Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1893) ; mais, à l'emploi de sels alcalins, M. Saniter a substitué celui d'un mélange de chaux et de chlorure de calcium. M. Stead a étudié le procédé aux aciéries de Wigan, et voici les observations qu'il formule à ce sujet :

« Au moment de ma visite à Wigan, les fontes produites étaient très pures, et à peu près exemptes de soufre. C'est là, m'a-t-on dit, un cas désavantageux pour la bonne application du procédé Saniter. Je fis alors remarquer que *les dernières traces de soufre sont toujours les plus difficiles à éliminer* ; si donc le procédé en question permet de désulfurer si peu que ce soit une fonte contenant moins de 0,05 p. 100 de soufre, nous pouvons être assures que la désulfuration sera encore plus parfaite, si l'on emploie des fontes plus sulfureuses. »

C'est donc sur des fontes très-pures que nous avons expérimenté le procédé.

Le chlorure de calcium dont nous nous sommes servis avait la composition suivante :

	Séché	Brut
Chlorure de calcium	97,60	70,27
Chlorure de magnésium	0,25	0,18
Résidu insoluble	0,15	0,11
Sulfate de chaux	traces	traces
Eau	2,00	29,44
	100,00	100,00

La lingotière munie d'un garnissage en briques réfractaires fut chauffée au préalable ; puis on y introduisit un mélange pulvérisé de 32 kilogrammes de chlorure de calcium brut et 27 kilogrammes de chaux. Le mélange était maintenu au fond de la lingotière au moyen de pièces de bois. L'arrivée du métal (25 tonnes) dans la lingotière détermina un dégagement abondant de flamme et de fumée. La flamme était certainement due en partie à la combustion des pièces de bois ; mais l'eau contenue dans le chlorure de calcium a été certainement décomposée au contact du métal, et c'est l'hydrogène mis en liberté qui brûlait à la surface du bain. Nous avons constaté également la production de fumées d'acide chlorhydrique. L'action semblait très-énergique, et s'est prolongée pendant trois minutes.

La scorie ainsi que le métal étaient parfaitement fluides, et ce dernier a pu être coulé dans une seconde lingotière, dès que la réaction a été achevée.

Voici la composition du métal, avant et après traitement :

	Avant traitement	Après traitement
Soufre	0,036 p. 100	0,012 p. 100
Manganèse	plus de 2 p. 100	
Soufre éliminé	plus de 66 p. 100	

Il est regrettable que la fonte employée dans cette expérience n'ait pas été plus riche en soufre et plus pauvre en manganèse, car il est impossible de déterminer si la désulfuration est le fait du manganèse, ou celui du mélange. D'après M. Saniter, la désulfuration moyenne atteint 70 p. 100, même en l'absence du manganèse.

Il est à noter que les scories contenant du chlorure de calcium et de la chaux abandonnent très-difficilement au métal le soufre qu'elles peuvent contenir. Si donc on applique le procédé Saniter à l'opération sur sole basique, on pourra se servir sans danger de minerais fortement sulfurés, tels que le « purple ore ». En d'autres termes, la scorie peut être fortement sulfureuse, sans danger pour l'acier. Dans l'expérience citée précédemment (expérience au four Martin), la scorie contenait 1,25 p. 100 de soufre, peu de temps après l'addition de chlorure de calcium.

En somme, le procédé Saniter permet d'opérer à peu de frais une désulfuration moyenne de 70 p. 100 ; il est donc nécessaire de le signaler tout particulièrement à l'attention des métallurgistes.

Les réactions chimiques qui caractérisent le procédé à l'oxychlorure de calcium ont été étudiées par M. Stead, au moyen des expériences suivantes :

1° *Fusion d'un fer sulfureux sous un mélange de chlorure de calcium et de chaux.* — 5 grammes de métal ont été chauffés au rouge blanc dans un creuset brasqué sous un excès de chlorure de calcium et de chaux. L'analyse a donné :

	Avant	Après	Désulfuration
Soufre	0,41	0,011	97 p. 100

2° *Fusion d'un fer sulfureux dans un creuset brasqué à la chaux, sous un mélange de chaux et de chlorure de calcium.* — 5 grammes de métal ont été simplement fondus sous le mélange indiqué ci-dessus.

	Avant	Après	Désulfuration
Soufre	0,41	traces	100 p. 100

La totalité du soufre était dans la scorie.

3° *Action sur le fer sulfureux d'un mélange de chlorure de calcium* (80 p. 100) *et de chaux* (20 p. 100). 100 grammes d'un fer très-sulfureux ont été coulés dans un creuset de graphite contenant un excès d'oxychlorure de calcium fondu (exempt de soufre). Le tout a été brassé pendant une minute, puis le métal a été coulé en lingotière.

	Avant	Après	Désulfuration
Soufre	1,86	0,04	98 p. 100

La scorie contenait 1,02 p. 100 de soufre.

4° *Action du chlorure de calcium sur le fer par simple contact à chaud.* — M. Stead a maintenu au rouge clair pendant des temps variables, de la tournure de fer, sous du chlorure de calcium fondu dans une capsule de platine. Au début, le métal reste parfaitement brillant, mais on observe la présence de flocons d'oxyde de fer dans le chlorure fondu. Si l'on prolonge l'action de la chaleur, la surface du métal se recouvre d'un enduit d'oxyde de fer.

La présence de ces flocons d'oxyde de fer semble confirmer la théorie d'après laquelle il se formerait du chlorure de fer. Le bain de chlorure de calcium étant directement soumis à l'action oxydante de l'air, la petite quantité de chaux libre qui se forme suffit à décomposer les vapeurs de chlorure ferrique. Cette action oxydante est du reste largement favorisée par l'addition d'une petite quantité de chaux : dans ces conditions, le métal se recouvre beaucoup plus rapidement d'oxyde de fer.

5° *Action de l'air sur le chlorure de calcium en fusion.* — Lorsqu'on chauffe du chlorure de calcium au contact de l'air humide, il y a production d'acide chlorhydrique libre et de chaux. Les chiffres suivants donnent la composition du chlorure de calcium, avant et après chauffage pendant une heure dans une capsule de platine découverte et exposée à l'air humide.

	Avant.	Après.
Chlorure de calcium	100.00	85.61
Chaux	—	14.39
	100.00	100.00

Après une heure de chauffe, la masse est parfaitement fluide et transparente, bien qu'elle contienne 14 0/0 de chaux : c'est donc du chlorure de calcium contenant de la chaux en dissolution ou un oxychlorure de calcium.

6° *Fusion du chlorure de calcium avec du soufre.* — Le chlorure de calcium fondu au creuset de graphite avec un excès de soufre, n'absorbe que 0,219 0/0 de cet élément. Cette expérience montre très nettement que le chlorure de calcium *seul* est absolument incapable d'absorber le soufre.

7° *Fusion du sulfure de fer en présence de chlorure de calcium.* — Lorsqu'on fond ensemble poids égaux de sulfure de fer et de chlorure de calcium, le sulfure de fer se sépare très nettement ; le chlorure de calcium retient 0,429 0/0 de soufre et 2,9 0/0 de fer.

8° *Fusion du sulfure de fer en présence de chlorure de calcium et de chaux.* — Le sulfure de fer fond et se dissout dans l'oxychlorure de calcium, en donnant une masse d'apparence homogène.

Si nous nous reportons aux expériences déjà décrites, lorsque nous avons étudié le rôle du soufre au haut-fourneau, nous voyons que le sulfure de fer chauffé en présence de chaux donne de l'oxyde de fer, et du sulfure de calcium. Dans l'expérience actuelle, nous devons donc considérer le produit obtenu comme étant du chlorure de calcium, contenant en dissolution du sulfure de calcium et de l'oxyde de fer.

9° *Fusion d'un fer sulfureux en présence de chlorure de calcium seul.* — Le métal soumis à l'essai contenait 0,40 0/0 de soufre. En le maintenant fondu pendant une demi heure, en présence de chlorure de calcium, la teneur en soufre s'est abaissée à 0,274 0/0, soit une désulfuration de 31 0/0.

Le chlorure de calcium chauffé à l'air perd une partie de son chlore avec production de chaux et d'acide chlorhydrique ; dans l'expérience actuelle, l'élimination du soufre peut donc être attribuée à la chaux libre.

10° *Action d'un mélange de chaux et de charbon sur un fer sulfureux au rouge blanc.* — 5 grammes de fer ont été placés dans un creuset brasqué et recouverts avec 5 grammes de chaux ; le tout a été maintenu pendant une heure à la température du rouge blanc.

Voici la composition du métal, avant et après l'expérience :

	Avant.	Après.
Carbone	2.04	
Silicium	0.14	
Soufre	0.40	0.025
Phosphore	2.14	
Manganèse	0.45	

La désulfuration atteint ici 94 0/0. Le soufre a été retrouvé dans les portions de chaux adhérentes au métal;

11° *Action de la chaux seule sur le fer sulfureux.* — 5 grammes de fer ont été placés dans un creuset brasqué à la chaux ; le métal a été recouvert de chaux, et le tout a été maintenu au rouge blanc pendant deux heures. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Avant.	Après.
Carbone	2.04	0.35
Soufre	0.40	traces

Soit une désulfuration de 100 0/0. Le soufre se trouvait dans la chaux à l'état de sulfure de calcium.

Cette expérience montre bien que la chaux seule peut désulfurer la fonte ; il semble donc probable que l'on obtiendrait une désulfuration beaucoup plus rapide, si l'on pouvait agiter le fer fondu avec de la chaux solide à une température supérieure au point de fusion du fer, en sorte que les surfaces de contact des deux substances soient fréquemment renouvelées. Pour vérifier l'exactitude de ce fait, M. Stead s'est servi d'un creuset de graphite de 15 centimètres de profondeur, rempli de fragments de chaux de la grosseur d'une noisette. Le creuset fut placé dans un four à vent, et porté à une température supérieure au point de fusion de la fonte ; on y versa alors une petite quantité de fonte liquide et, après avoir agité pendant cinq minutes, pour permettre au métal de se rassembler, on coula le produit qui fut analysé :

	Avant.	Après.
Soufre...........	0.51	0.27

soit une désulfuration de 47 0/0.

Il est donc probable qu'en laissant simplement couler la fonte à travers une colonne de chaux suffisamment haute, et maintenue à une température suffisamment élevée, on obtiendrait une désulfuration complète.

L'auteur ne pense pas que ce procédé puisse recevoir aucune application, l'industrie possédant à l'heure actuelle des méthodes de désulfuration, à la fois plus simples et moins dispendieuses.

Il n'en reste pas moins vrai qu'en divisant autant que possible la masse de fonte,et en multipliant ses surfaces de contact avec la chaux, on obtiendrait une désulfuration beaucoup plus complète qu'en maintenant toujours le métal en contact avec la même surface de désulfurant.

Rôle de la chaux dans la désulfuration du fer. — Etant donné les conditions essentiellement réductrices qui caractérisent l'opération au haut-fourneau, on comprend aisément que la chaux puisse être réduite, et que le calcium mis en liberté puisse absorber le soufre. Dans toutes les opérations autres que celle du haut-fourneau, le rôle de la chaux seule comme désulfurant peut encore s'expliquer, si nous admettons que les métalloïdes, toujours présents dans la fonte, constituent précisement les agents de réduction de la chaux. Il ne faut pas oublier, en effet, que, dans tous les procédés de désulfuration basés sur l'emploi de la chaux, le soufre se retrouve invariablement sous forme de sulfure de calcium ; nous devons donc admettre forcément qu'il s'est trouvé un agent de réduction capable d'absorber l'oxygène de la chaux, laissant ainsi le calcium libre se combiner au soufre. Il semble du reste impossible qu'il se forme du sulfate de chaux, puisque, à haute température, ce corps ne peut exister en présence de fer.

Dans l'expérience N° 11 (*action de la chaux seule sur le fer sulfureux*), on a pu remarquer que la désulfuration a été accompagnée d'une décarburation, la proportion de carbone ayant été réduite de 2,04 à 0,35 0/0. Un calcul très-simple montrerait que cette quantité de carbone éliminé était plus que suffisante pour réduire le calcium nécessaire à l'absorption du soufre. A quoi était due cette oxydation excessive ? Dans le cas actuel, on pourrait l'attribuer, soit à l'acide carbonique contenu dans la chaux, soit aux gaz oxydants du four où se faisait l'opération. Il s'agissait donc d'écarter ces objections. Dans ce but, M. Stead s'est servi d'un creuset de graphite brasqué avec du noir de fumée, et rempli aux trois quarts avec un mélange de chaux et de benzine suffisamment pâteux pour mouler exactement la forme du creuset; trois cavités disposées en triangle avaient été ménagées à la surface de ce garnissage. Le creuset et son contenu furent alors chauffés à l'air libre, d'abord modérément, puis peu à peu jusqu'au rouge blanc, de façon à brûler la totalité de la benzine et de l'acide carbonique. Après refroidissement, on plaça dans l'une des cavités 5 grammes de fonte blanche sulfureuse; la seconde fut remplie avec 5 grammes de fonte grise sulfureuse et manganesée, et la troisième avec 5 grammes de fonte blanche exempte de soufre et de silicium. Le tout fut recouvert d'une couche de chaux de 2 à 3 centimètres d'épaisseur, et enfin d'une seconde couche de noir de fumée. Le creuset, muni d'un couvercle en graphite, fut alors porté dans un four à vent, et maintenu pendant deux heures à la température du rouge blanc. Les métaux furent fondus et ils adhéraient si fortement à la chaux qu'il fallut l'éliminer par des lavages à l'acide chlorhydrique. Pendant ce traitement, on put constater un dégagement d'hydrogène sulfuré dû à la décomposition du sulfure de calcium. Voici la composition des métaux, avant et après l'expérience :

	FONTE BLANCHE		FONTE GRISE		FONTE BLANCHE PURE	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Carbone........................	2,04	1,30	3,40	1,75	3,91	1,75
Manganèse........................	0,45	0,41	1,72	0,83	0,55	0,41
Silicium........................	0,14	nul	2,10	nul	0,14	nul
Soufre........................	0,40	traces	0,86	0,04	0,01	traces

Une seconde expérience a été faite sur la fonte grise et sur la fonte blanche sulfureuse ; mais, cette fois, la limaille de fonte grise a été mélangée intimement à la chaux, de façon à multiplier les surfaces de contact du métal avec le désulfurant. La durée du contact a été plus courte pour la fonte grise que pour la blanche.

Voici les résultats obtenus :

	FONTE BLANCHE		FONTE GRISE	
	Avant	Après	Avant	Après
Carbone	2,04	0,66	3,40	3,20
Silicium	0,14	traces	2,10	0,13
Manganèse	0,45	—	1,72	2,01
Soufre	0,40	0,03	0,86	0,14

De ces résultats nous pouvons conclure :

1° Que les métalloïdes contenus dans la fonte ont déterminé pendant leur élimination une réduction partielle de la chaux, et que le calcium mis en liberté s'est combiné au soufre;

2° Que cette réduction est accompagnée d'un phénomène d'oxydation tout à fait remarquable, et qui n'est nullement influencé par la présence du soufre. En effet, non seulement dans ces expériences, le carbone et le silicium ont été éliminés, mais encore une forte proportion de ces éléments a été oxydée dans la fonte blanche qui était exempte de soufre.

Dans ces expériences, la chaux était entourée d'une véritable enveloppe de carbone; d'autre part, la chaux étant extrêmement poreuse, l'oxyde de carbone a pu la pénétrer intimement, en sorte que les réactions se sont passées en présence de ce gaz, c'est-à-dire dans une atmosphère fortement réductrice. Il est donc surprenant de constater l'oxydation d'une aussi grande quantité de carbone et de silicium, étant donné que les seuls corps en présence étaient de l'oxyde de carbone et de la chaux pure.

Nous savons que le silicium est capable de réduire l'oxyde de carbone avec production de carbone et de silice, mais, si nous nous trouvions en présence d'une réaction de cette nature, nous devrions constater dans le métal une augmentation de la teneur en carbone, ce qui est contraire aux faits. Nous sommes donc dans l'impossibilité d'expliquer cette oxydation, à moins d'en attribuer la cause à la chaux elle-même.

Un autre point digne d'attention réside dans ce fait que, contrairement à toutes les expériences sur l'oxydation relative du carbone, du manganèse et du silicium, les derniers essais ne dénotent qu'une très faible oxydation du manganèse, tandis que la totalité du silicium est éliminée. Il semble donc que, dans les conditions où ces expériences ont été conduites, le silicium est complètement éliminé, avant même que le manganèse commence à s'oxyder.

Il y a donc là toute une série de faits intéressants que des recherches ultérieures pourront seules mettre en lumière.

Si nous revenons à l'étude du procédé Saniter, nous voyons que le chlorure de calcium, employé seul, jouit d'un pouvoir désulfurant à peu près nul. C'est donc à la chaux dissoute dans le chlorure de calcium, que nous devons attribuer l'élimination du soufre et, s'il en est ainsi, tout corps liquide contenant de la chaux libre, soit à l'état de dissolution, soit simplement à l'état de mélange intime, aura des effets analogues lorsqu'il sera mis en contact avec le fer en fusion. M. Stead a essayé de confirmer cette théorie par les expériences suivantes :

Divers échantillons de fer sulfureux ont été fondus avec différents composés de chaux fusibles.

La fusibilité était obtenue soit avec du chlorure de calcium, soit avec du spath fluor, soit avec de l'acide borique, soit enfin avec de l'oxyde de fer magnétique. Toutes ces substances sont capables de dissoudre un excès de chaux ou de s'y combiner; parmi elles, le chlorure de calcium est sans contredit le meilleur dissolvant de la chaux; puis viennent le spath fluor, le borate de chaux, l'oxyde magnétique, et enfin le silicate de chaux. Ce dernier corps est susceptible de se combiner avec un grand excès de chaux, mais il resterait à savoir si les scories extra-basiques de haut-fourneau contiennent la chaux à l'état de simple dissolution, ou bien à l'état de combinaison indéfinie avec la silice. Il a été du reste démontré que ces scories absorbent le soufre de la fonte, et que le rôle de la chaux reste le même, qu'elle s'y trouve ou non à l'état de combinaison.

Les mélanges indiqués ci-dessus ont été employés à la désulfuration d'une fonte contenant 0,40 0/0 de soufre. Voici les résultats comparatifs que l'expérience a fournis :

MÉLANGES EMPLOYÉS	Soufre avant fusion	Soufre après fusion	Désulfuration
$CaCl^2 + CaO$	0,40	traces	100 p. 100
$CaFl^2 + CaO$	0,40	0,027	93 »
$Bo^3O^4 + CaO$	0,40	0,061	85 »
$Fe^3O^4 + CaO$	0,40	0,030	92 »

Le dernier mélange contenait 17 0/0 de fer à l'état d'oxyde.

Tous ces résultats montrent que la chaux est bien le véritable agent de désulfuration, tandis que les autres composés n'ont qu'une action indirecte dans ce but ; ils servent de véhicule à la chaux, et lui permettent ainsi d'entrer en contact plus parfait avec le métal fondu.

La chaux seule peut donc désulfurer le fer, et son action sera d'autant plus efficace que les surfaces de contact seront multipliées davantage. En d'autres termes, l'effet d'un mélange désul-

furant contenant de la chaux en dissolution, sera d'autant plus énergique, que le nombre de molécules de fer mises en contact avec la chaux dans un temps donné sera plus considérable.

Les premiers essais de déphosphoration au four tournant (procédé R. Howson) ont montré que lorsque la température était insuffisante pour fondre le garnissage, la déphosphoration était à peu près nulle ; elle était au contraire considérable, lorsque la température était suffisante pour fondre le mélange déphosphorant. M. Stead a lui-même essayé la déphosphoration des fontes du Cleveland, au moyen de silicates basiques de fer employés à l'état fluide, et il a constaté que l'élimination du phosphore était d'autant plus considérable, que la fluidité de la scorie était plus grande. Cette action de l'oxyde de fer à l'état solide et à l'état liquide, est de tous points comparable à l'action de la chaux à l'état solide et à l'état liquide dans l'opération de la désulfuration, et les observations qui ont été faites au sujet du procédé Howson peuvent encore s'appliquer au procédé Saniter, et à tous les procédés de désulfuration basés sur l'emploi de la chaux.

Cette théorie semble contrariée par les premiers essais faits à Wigan. On se souvient que, dans la première expérience, l'emploi d'une scorie contenant 58 0/0 de chaux n'a donné aucun résultat. Mais nous devons noter que, dans ce cas, la scorie en question était à peine fluide.

Les résultats obtenus par M. Stead dans ses recherches sur le procédé Saniter, peuvent servir de conclusion à l'étude du rôle des scories basiques dans l'opération du haut fourneau. En résumé, si l'on parvient à produire une scorie suffisamment riche en chaux pour absorber la totalité du soufre et de la silice, et si cette scorie est amenée *à l'état fluide* au moment même où la plus petite quantité de fonte est capable d'exister *également à l'état fluide*, le métal sera exempt de soufre ou à peu près. Une dernière expérience de M. Stead montre l'exactitude de ce fait : Le mélange employé dans les expériences précédentes (mélange d'oxyde de fer et de sulfure de calcium contenant 12 0/0 de soufre), a été fondu au creuset de graphite à basse température, avec le double de son poids d'un mélange en parties égales de chlorure de calcium et de charbon de bois. Cette opération a donné une fonte blanche absolument exempte de silicium *et ne contenant que des traces de soufre*.

Marc MERLE.

Recherches sur la désulfuration des fontes au moyen des alcalis

(Stahl und Eisen, Düsseldorf, 15 Juillet 1892).

Les premières recherches de Ball et Wingham sur la désulfuration des fontes remontent à 1888. On sait que leur procédé consiste à soumettre la fonte en fusion à l'action du cyanure de potassium. Les auteurs ont employé ce produit fort coûteux, dans des proportions variant de 8 à 50 p.100 du poids de la fonte, et c'est en faisant varier ces proportions, qu'ils sont parvenus à désulfurer avec la même facilité des métaux contenant 0,46 p. 100 de soufre, et des métaux ne contenant que des traces de cet élément. Dans chaque cas, le soufre a été retrouvé en totalité dans la scorie alcaline.

Il semble puéril de faire remarquer que l'emploi d'un produit aussi cher que le cyanure de potassium — surtout dans la proportion de 50 p. 100 — est absolument innacceptable au point de vue industriel, et l'objection subsiste, même si l'on propose, comme l'ont fait les auteurs, de substituer à une partie du cyanure de potassium une quantité équivalente de carbonate de soude.

Les recherches de Ball et Wingham sur la désulfuration au moyen de la chaux ou des scories de haut-fourneau, n'ont donné que des résultats peu concordants.

D'autres essais, avec le carbonate de soude seul, ont fourni un métal qui contenait encore 0,05 p. 100 de soufre, c'est-à-dire suffisamment pour le rendre impropre à tout affinage ultérieur ; il est bon de noter, du reste, que ces résultats ont été obtenus en fondant ensemble le métal et le désulfurant.

La soude caustique et le sodium métallique, employés dans la proportion de 5 à 10 p. 100, ont donné, au contraire, des résultats très-satisfaisants.

Il est intéressant de remarquer qu'un échantillon de fonte à 0.58 p. 100 de soufre a été désulfuré à 0.14 p. 100 par Ball et Wingham, au moyen de carbonate de soude et que, par l'emploi du ferro-manganèse, les auteurs sont parvenus à désulfurer le même échantillon à 0,06 p. 100. A première vue, il semble donc plus simple et plus économique d'éliminer d'un seul coup la totalité du soufre par le procédé de Hörde, que d'avoir recours à l'une des méthodes indiquées par Ball et Wingham. Ces derniers ont entrepris cependant de discuter la valeur du procédé de Hörde, et leurs critiques, comme nous allons le voir, reposent sur des données qui ne sont pas exemptes d'erreurs.

D'après Ball et Wingham, le procédé de Hörde, imaginé comme on le sait, par M. Massenez, est basé sur l'action des scories à haute teneur en manganèse. En fait, il n'en est pas ainsi. La méthode en question consiste à faire réagir une fonte manganésée sur une fonte sulfureuse ; quant à la scorie manganésée, sa formation n'est précisément qu'une conséquence de la réaction précédente. Cette méthode permet de désulfurer complètement une fonte contenant jusqu'à 1 p. 100 de soufre ; on ne voit donc pas quelle utilité il peut y avoir à opérer une première désulfuration partielle au moyen d'une substance alcaline dont le prix est élevé, quitte à éliminer le reste du soufre par le procédé Massenez. Ce procédé donne des scories dans lesquelles

la totalité du soufre se trouve à l'état de sulfure de manganèse. Voici du reste, à ce sujet, l'analyse de deux scories sulfureuses obtenues par ce procédé. La première provient de l'usine de MM. de Wendel, à Hayange ; la seconde vient des fonderies Gutehoffnung, à Oberhausen :

I		II	
		FeO	6,78 p. 100
SiO^2	35,70 p. 100	MnO	45,22 »
Fe	3,90 »	MnS	19,02 »
Mm	35,70 »	Al^2O^3	2,46 »
S	3,19 »	CaO	2,58 »
		MgO	0,19 »
		Fe^2O^3	0,31 »

Il nous reste à formuler quelques observations sur les critiques de Ball et Wingham.

Lorsque le sulfure de manganèse formé arrive en contact avec une atmosphère oxydante, le soufre qu'il contient peut être partiellement oxydé, et transformé en acide sulfureux. Cette oxydation s'explique d'elle-même, et tous les métallurgistes savent depuis longtemps que l'affinage des métaux ne présente de réelles difficultés, que lorsqu'il s'agit d'éliminer les dernières traces d'impuretés. Faut-il en conclure, comme le font Ball et Wingham, que dans la désulfuration au carbonate de soude, ce sont des oxydes qui retiennent énergiquement le soufre, et que le rôle ultérieur du manganèse ne repose que sur son pouvoir désoxydant ? Evidemment non, car le procédé Massenez est basé sur ce fait que le manganèse a, pour le soufre, une plus grande affinité que le fer ; il absorbe donc cet élément avec facilité, et le sulfure de manganèse qui en résulte se sépare avec la scorie.

Les observations de Ball et Wingham sur les avantages que présente, au point de vue de la désulfuration, l'emploi d'un garnissage basique, ne sont pas mieux fondées que les précédentes. En fait, il importe peu que le garnissage soit acide ou basique. De même, la plupart des expériences effectuées sur une grande échelle tendent à montrer que l'acidité plus ou moin. grande des scories sulfureuses et manganésées n'a aucune influence sur la désulfuration.

Dosage de quelques éléments rares dans l'acier

M. L. Schneider (1) emploie la méthode suivante pour déterminer l'aluminium, le titane, l'étain, l'antimoine, le vanadium, le calcium et le magnésium dans l'acier :

On dissout 12 gr. d'acier dans 150 cc. d'acide nitrique de densité 1,2, et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On ajoute alors 12 gr. d'acide tartrique. Cette quantité est suffisante pour maintenir la totalité du peroxyde de fer à l'état dissous, lorsque la liqueur est rendue ammoniacale. La solution ferrique est ensuite additionnée d'un mélange de 200 cc. d'eau et 200 cc. d'ammoniaque concentrée. Il se forme un précipité volumineux qui se redissout, lorsqu'on porte le liquide à une température voisine de l'ébullition. La solution d'un rouge foncé est alors versée dans une fiole jaugée de 2 litres, étendue d'eau chaude, et additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque, pour précipiter le fer et le manganèse. Pour éviter l'emploi d'un excès de ce réactif, on prend 50 cc. d'ammoniaque qu'on étend avec 50 cc. d'eau, et qu'on sature d'hydrogène sulfuré : c'est cette liqueur qui est employée comme précipitant. Après avoir bien agité le contenu de la fiole, on complète jusqu'au trait de jauge, et on abandonne le tout au repos, soit dans la fiole même, soit dans un grand vase en verre. On filtre alors le précipité sur un filtre bien sec, qu'il faut avoir soin de laver auparavant avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ammoniacale chaude. Si ces précautions ne sont pas observées, de petites quantités de chaux et de magnésie provenant du papier à filtre peuvent passer dans la liqueur, même lorsque celle-ci est ammoniacale.

On prélève 1,5 litre de la solution filtrée, soit 9 grammes d'acier, que l'on évapore dans une capsule de platine. Lorsque la solution est presque à sec, on ajoute à intervalles réguliers de l'acide chlorhydrique concentré, de façon à décomposer complètement l'acide tartrique, puis on évapore à sec, et on porte la capsule au rouge sombre. La silice est éliminée en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique.

Comme l'acide titanique et l'acide vanadique sont solubles dans l'ammoniaque en présence d'acide tartrique, le résidu peut contenir ces deux corps. Il peut contenir également de l'alumine, de l'acide stannique, de l'acide antimonieux, de la chaux et de la magnésie : ces deux dernières substances ne se rencontrent d'ailleurs qu'à l'état d'exception, et leur dosage en présence du fer ne présente aucune difficulté. Il en est du même du dosage de l'étain et de l'antimoine.

Pour déterminer l'alumine contenue dans le résidu, on le fond avec du carbonate de soude ; la masse fondue est reprise par l'eau et l'acide sulfurique, on porte à l'ébullition, et l'alumine est précipitée de la solution claire par l'ammoniaque.

Dans la solution acide de sulfate d'alumine, on peut rechercher la présence du titane par l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée. Des traces de titane donnent avec ce réactif une coloration jaune orange très-intense. Cette réaction est si délicate qu'on peut l'employer comme méthode colorimétrique pour le titrage exact de titane. A cet effet, on prépare une solution type dont 1 centimètre cube contient exactement 1 milligramme d'acide titanique. Pour la détermination du titane dans la liqueur de sulfate d'alumine, on se sert de cette solution étendue de son propre volume d'eau oxygénée. Il suffit alors de la diluer plus ou moins, de façon à obtenir une coloration identique à celle de la solution analysée. Le mode opératoire est d'ailleurs le même que pour toutes les méthodes colorimétriques.

M. M.

(1) *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*, vol. XL pp. 471-473.

CORPS GRAS — CIRES — RÉSINES

Contribution à l'analyse des graisses (1)

Par le Dr J. Lewkowitsch

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Juin 1893)

Dosage de la Résine dans les Savons

La recherche qualitative de la résine dans les savons, est une opération à la fois très simple et très exacte. La réaction de Liebermann et Storch ne présente aucune difficulté même en présence du cholestérol qui donne une réaction analogue ; il suffit, dans ce dernier cas, de séparer le cholestérol de la résine, par un traitement préliminaire. Les savons exempts de résine ne donnent pas la coloration violette caractéristique avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique.

La recherche quantitative de la résine dans les savons, est au contraire un problème dont l'étude est fort peu avancée et, en dépit des publications nombreuses qui préconisent l'emploi de telle ou telle méthode, nous sommes encore à la recherche d'un procédé présentant des garanties suffisantes d'exactitude.

Je n'entreprendrai pas ici la critique de certaines méthodes proposées jadis, et dont plusieurs auteurs ont déjà démontré l'inexactitude.

Je me bornerai à l'examen de deux méthodes : celle de Gladding et celle de Twitchell. En ce qui concerne la première, les diverses notes publiées jusqu'à ce jour ne nous ont procuré que quelques renseignements assez contradictoires ; certains auteurs vont jusqu'à la recommander comme infaillible, et ils appuient leur assertion de quelques chiffres d'analyses qu'il serait peut-être malaisé de vérifier. Quant à la méthode de Twitchell, elle est de date trop récente, pour qu'on ait pu en déterminer la vraie valeur au moyen d'analyses nombreuses et soignées.

I. — Méthode de Gladding

Cette méthode est basée sur la solubilité dans l'éther des sels d'argent correspondant aux acides de la résine. Elle a été employée sous trois modifications distinctes :

a) Méthode originale de Gladding. — Gladding propose de dissoudre dans l'alcool absolu le mélange de résines et d'acides gras obtenu en décomposant le savon, puis de sursaturer légèrement avec de la potasse alcoolique concentrée en présence de phénolphtaléine. On complète la solution à un volume connu, au moyen d'éther aussi exempt que possible d'eau, et on l'agite avec du nitrate d'argent en poudre. On prélève alors un volume connu de la solution éthérée, et l'on pèse les acides de la résine après évaporation.

Il est à noter qu'on ne tient pas compte du volume occupé par le précipité de sels d'argent ; de plus, la solubilité dans l'éther des sels d'argent correspondant aux acides gras n'est pas négligeable. Il est vrai que Gladding a proposé un terme correctif qui tient compte de cette solubilité ; mais, comme le nombre des expériences qu'il a faites sur ce point est assez restreint et que, d'autre part, la solubilité de ces sels varie considérablement suivant la nature du mélange d'acides gras, la correction en question ne peut qu'infirmer la méthode elle-même. Alder Wright et Thompson ont déterminé la solubilité dans l'éther des sels d'argent correspondant à quelques acides gras purs ou à différents mélanges de ces acides ; mais, sauf dans des cas extrêmement rares, la nature des acides gras extraits d'un savon est inconnue. J'ai également déterminé la solubilité de l'oléate et du stéarate d'argent dans l'éther. Mes expériences m'ont donné les résultats suivants, que je mets en regard de ceux obtenus par Thompson et Wright. Les chiffres que je donne sont calculés pour les acides libres.

ACIDES GRAS	SOLUBILITÉ DANS 10 CC. D'ÉTHER			
	LEWKOWITSCH		WRIGHT ET THOMPSON	
	Minimum gr.	Maximum gr.	Minimum gr.	Maximum gr.
Acide oléique........ ...	0,01090	0,01094	0,0009	0,0015
Acide stéarique..........	0,00054	0,00058	0,0008	0,0016

En supposant même que ces chiffres fussent exacts, il resterait à prouver qu'ils le sont

(1) *Moniteur Scientifique*, 1893, Mars, p. 227.

encore pour un mélange de ces sels avec des proportions variables de résinates d'argent.

Je n'ai fait que peu de déterminations avec la méthode originale de Gladding, les résultats peu concordants que j'obtenais m'ayant dissuadé d'en faire un plus long usage. Je me suis servi dans mes expériences d'un tube de Muter ; la forme de cet appareil est celle qui convient le mieux pour éviter les pertes, par suite de l'évaporation du liquide éthéré. Je puis dire que les résultats obtenus étaient constamment supérieurs — de plusieurs unités pour cent — à ceux calculés d'après la composition *connue* des savons que j'employais ; je me trouvais cependant dans les meilleures conditions possibles, la nature des acides gras étant bien déterminée et la solubilité de leurs sels d'argent ayant été calculée séparément.

(b) Méthode de Gladding modifiée par Hübl et Stadler. — Ces auteurs recommandent de dissoudre dans l'alcool absolu le mélange d'acides gras et d'acides résineux, de neutraliser exactement avec de la potasse, et de précipiter par le nitrate d'argent la totalité des acides en solution fortement diluée. Les sels d'argent sont séparés par filtration à l'abri de la lumière, séchés à l'étuve à 100°C. et épuisés par l'éther dans un appareil de Soxhlet. La solution éthérée doit être jaune ou brun clair, mais non pas brun foncé ; on la filtre, si cela est nécessaire, et on pèse les acides résineux précipités par l'acide chlorhydrique.

J'ai essayé cette méthode à plusieurs reprises sans arriver jamais à aucun résultat satisfaisant.

Les chiffres obtenus étaient la plupart du temps trop faibles, rarement trop élevés. J'ai donc pensé qu'il était nécessaire de diviser davantage la masse de nitrate d'argent, afin d'assurer un contact plus intime avec le liquide ; c'est dans ce but que la plupart de mes expériences ont été faites en mélangeant le nitrate d'argent avec du sable ; je montrerai plus loin du reste que cette addition de sable n'altère en rien les résultats. Pour bien m'assurer que la totalité de la résine était entrée en dissolution, j'ai épuisé le résidu à plusieurs reprises, sans pour cela obtenir un résultat meilleur. Il semblait se produire dans presque tous les cas une réduction des sels d'argent (surtout lorsque le savon était riche en résine), et cette réduction était bien mise en évidence par la couleur brune que prenait le filtre de l'appareil Soxhlet. Cette remarque fut bientôt confirmée par ce fait que dans la plupart des expériences — parfois même dans celles qui fournissaient des chiffres conformes aux résultats théoriques — la solution éthérée ne contenait que des acides résineux et pas trace de sels d'argent, car elle ne donnait aucun précipité par l'acide chlorhydrique. Par contre, les résultats trop forts semblaient indiquer clairement qu'une partie des sels d'argent de l'acide aliphatique était passée dans l'éther. Ces résultats m'ont conduit à déterminer la solubilité des sels d'argent de divers acides gras dans des conditions identiques. Les chiffres ci-dessous indiquent la solubilité de ces acides supposés à l'état de combinaisons argentiques.

ACIDES GRAS	SOLUBILITÉ DANS 10 CC D'ÉTHER				
	I gr.	II gr.	III gr.	IV gr.	Moyenne gr.
Acide stéarique..............	0,008	0,0103	0,0100	0,0121	0,0101
Acide oléique	0,016	0,0239	0,0166	0,0234	0,0199
Mélange de suif et d'huile de noix de coco. Rapport 9 : 1.	0.0140	0,0150	0,0150	0.0144	0,0146

On peut remarquer que ces chiffres sont beaucoup plus élevés que ceux que j'ai trouvés dans mes propres expériences au moyen du tube de Muter ; ils sont également plus élevés que ceux obtenus par Wright et Thompson, en suivant une méthode analogue.

Le tableau suivant contient les résultats d'un grand nombre d'analyses effectuées sur différents savons préparés spécialement à cet effet, et dont la composition exacte était connue :

MÉLANGE d'acides gras et d'acides résineux	ACIDES RÉSINEUX				
	TENEUR THÉORIQUE	EXPÉRIENCES			
		I	II	III	IV
Nos	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
1	9,79	12,12	15.36	12,31	12.40
2	19,69	17,24	15,83	16,71	16.26
3	21,45	15,11 15,93	14,22 16,07	16,84 15.14	15,78 16.79
4	24,66	16,25	17,95	17,73	15,80
5	30,31	22,79	20,95	20,90	18,72
6	39,81	42,05	35,35	31.3	»
7	45,05	26,25 42,26	27,11 41,16	25.83 43 03	26.32 »

Aucune correction n'a été faite relativement à la solubilité des sels d'argent de l'acide aliphatique. Les chiffres correspondant au n° 1 montrent que l'épuisement à l'éther a entraîné une forte proportion d'acides gras. Après avoir pesé les extraits 4 et 5, les résidus correspondant à ces extraits ont été de nouveau épuisés par l'éther ; les nouveaux extraits ont été pesés séparément, et leurs poids, ajoutés aux premiers, ont donné de nouveaux chiffres que voici :

Mélange d'acides gras et d'acides résineux	ACIDES RÉSINEUX				
	TENEUR THÉORIQUE	EXPÉRIENCES			
		I	II	III	IV
Nos	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
4	24,66	17,92	19 19	19 06	17,78
5	30,31	24,53	22,48	22,83	21,68

Mais il est évident qu'une partie des sels d'argent de l'acide aliphatique a dû entrer en dissolution pendant le second épuisement.

L'incertitude qui règne sur la correction exacte que nécessiterait la solubilité des sels d'argent de l'acide aliphatique, a suggéré l'idée de séparer la masse des acides gras avant le traitement par le nitrate d'argent. Une méthode basée sur ce principe a été proposée il y a quelques années par Grittner et Szilazi (*Journal of the Soc. of Chem. Industry*, 1886. p. 392).

c) Méthode de Gladding modifiée par Grittner et Szilazi. — Suivant ces auteurs, on dissout le savon dans l'alcool à 80 0/0, on neutralise si cela est nécessaire, par l'ammoniaque, et on précipite au moyen d'une solution alcoolique de nitrate de calcium à 10 0/0. Le palmitate et le stéarate de chaux se précipitent complètement ; la majeure partie de l'oléate de calcium se dépose également, tandis que le résinate de calcium reste en solution. Il suffit alors d'ajouter du nitrate d'argent au liquide filtré, et de diluer fortement la liqueur pour précipiter les sels d'argent. On filtre, et on épuise le précipité par l'éther, comme dans la méthode ordinaire de Gladding. La correction à effectuer est, suivant les auteurs, de 0,016 gr. pour 10 cc. d'éther employés. Les chiffres que donnent Grittner et Szilazi dans leur mémoire original (*Chemiker Zeitung*, vol. X, p. 325) parlent certainement en faveur de la méthode, les différences constatées entre la théorie et l'expérience variant de — 0,98 0/0 à + 0,21 0/0. Toutefois, les auteurs ne nous expliquent pas comment le poids des produits obtenus — qui sont sans nul doute des acides résineux — multiplié par le facteur 0,9732 donne le poids de résine anhydre. Les chiffres, tels qu'ils sont donnés dans le mémoire, laissent au lecteur l'impression que les poids obtenus sont considérés comme ceux de la résine anhydre, et ont été calculés comme tels : c'est là sans doute un procédé incorrect. Si je considère les poids trouvés pour les acides résineux, et que j'en déduise par le calcul les quantités correspondantes de résine, je trouve un déficit considérable s'élevant parfois jusqu'à 3.12 0/0 de la quantité théorique. Ces écarts peuvent être imputés à la correction effectuée, par exemple, sur un mélange de résinate d'argent en forte proportion, et d'oléate d'argent en faible proportion, absolument comme si la substance consistait exclusivement en oléate d'argent.

Mélange d'acides gras et d'acides résineux	ACIDES RÉSINEUX				
	TENEUR THÉORIQUE	EXPÉRIENCES			
		I	II	III	IV
Nos	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
3	21,45	13,25	15,78	14,96	»
4	24,66	15,77	16,41	15,27	»
5	30,31	23,96	24,11	»	»
6	39,81	35,64	36,19	36,57*	34,97*

J'ai essayé cette méthode sur les acides gras des savons déjà mentionnés, en les neutralisant au moyen de potasse caustique normale, en présence de phénolphtaléine. Si j'ai évité

l'emploi de l'ammoniaque, c'est uniquement pour pouvoir me servir de phénolphtaléine comme indicateur; mais ce réactif peut très bien servir pour la neutralisation. Cependant, un excès d'ammoniaque peut facilement devenir une cause d'erreur, car le résinate d'argent reste en dissolution dans ce réactif. Les résultats que j'ai obtenus sont contenus dans le tableau de la page précédente.

Je n'ai fait aucune correction relativement à l'oléate dissous, les chiffres obtenus étant déjà trop faibles ; si cette correction avait été faite, les résultats eussent été encore inférieurs de plusieurs unités pour cent. L'épuisement a été fait dans un tube de Soxhlet, exactement comme dans la méthode de Hübl et Stadler, tandis que Grittner et Szilazi épuisaient leurs sels d'argent dans une simple fiole ; les deux résultats marqués d'un astérisque ont été obtenus par ce dernier procédé, ce qui écarte toute objection relativement aux chiffres que je donne.

Une autre modification de la méthode de Gladding, basée sur le même principe que le procédé Grittner et Szilazi, a été proposée par Allen ; c'est une combinaison de la méthode originale de Gladding et de la méthode de Barfoed. Cette dernière consiste à épuiser par un mélange d'éther et d'alcool les sels de soude du mélange des acides gras et résineux. Les résinates se dissolvent aisément, ainsi qu'une partie des oléates, tandis que les palmitates et les stéarates restent intacts. Les sels dissous sont transformés en sels d'argent, et traités par l'éther. Suivant Allen, ces traitements combinés donnent des résultats très satisfaisants ; mais les résultats que j'avais déjà obtenus avec la méthode Grittner-Szilazi n'étaient pas faits pour m'encourager à entreprendre l'étude d'une combinaison des procédés Gladding et Barfoed.

II. — Méthode de Twitchell

(1) Twitchell a proposé, il y a environ deux ans, une nouvelle méthode pour séparer les acides résineux des acides gras et pour doser les premiers (*The Journ. of the Soc. of Chem Ind.*, 1891, p. 804).

Cette méthode est basée sur les deux faits suivants :

1° Les acides aliphatiques, en solution alcoolique, traités par l'acide chlorhydrique gazeux, sont transformés en leurs éthers éthyliques.

2° D'après Flückiger (*Jahresberichte der Chemie*, 1867, p. 727), une solution alcoolique de colophane traitée par l'acide chlorhydrique gazeux, donne de l'acide abiétique.

Cette différence très importante a conduit Twitchell à étudier une nouvelle méthode qui, d'après lui, est supérieure à toutes les autres. Tout en restant de l'avis de Twitchell, je puis dire par anticipation que son procédé ne représente pas encore la solution finale du problème.

Dans les nombreux essais que j'ai faits de la méthode de Twitchell, j'ai trouvé que les résultats qu'elle fournit, ne sont pas suffisamment exacts pour permettre d'en déduire correctement la proportion de résine contenue dans un savon.

J'ai donc commencé une série d'essais dans le but de vérifier les réactions sur lesquelles repose le procédé. J'examinerai séparément la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique, telles qu'elles sont recommandées par leur auteur.

RÉSINES	PESÉES gr.	POIDS D'ACIDES CORRESPONDANTS gr.	TROUVÉ p. 100	TROUVÉ PAR TITRAGE DIRECT SANS TRAITEMENT PRÉALABLE A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
1	2,7682	2,8444	98,39	»
1	3,7942	3,8987	94,80	»
1	3,4360	3,5614	96,65	»
1	2,5460	2,6161	100,62	»
1	3,5248	3.6219	»	86,26
2	2,7250	2,8000	92,96	»
2	2,1320	8,1907	92,40	»
2	3,0960	3,1812	87,29	»
2	2,3810	2,4466	98,42	»
2	3,1876	2,2478	»	93,93
3	2.6670	2,7405	87.09	»
3	2,1190	2,1773	95,00	»
3	3,1204	3,2063	96,96	»
4	2,8668	2,9457	98,2	»
4	2,3670	2,4322	102,3	»
4	2,8220	3,8997	95,74	»

a) Méthode volumétrique. — Différentes espèces de résine ont été traitées suivant les indi-

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1892, p. 193.

cations de Twitchell et les acides résineux ont été déterminés par titrage en adoptant — toujours suivant Twitchell, — le nombre 346 comme équivalent des acides. Les résultats sont contenus dans le tableau de la page précédente.

Je dois ajouter que tous les titrages ont été faits à la potasse alcoolique.

En présence de ces résultats, il restait à déterminer si le nombre 346, adopté comme poids équivalent des acides résineux, était exact, d'autant plus que le nombre 302 a été proposé par Chenevier (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1890, p. 825) et a été adopté par Leeds (*Même publication*, 1892, p. 308) (1).

En adoptant pour l'acide abiétique la formule $C^{44}H^{64}O^{5}$, l'équivalent pour une résine pure serait $\frac{672}{2} = 336$.

J'ai examiné six espèces différentes de résines d'Amérique. Des poids connus de chacune d'elles ont été dissous dans l'alcool, et les liqueurs ont été titrées au moyen d'une dissolution aqueuse de soude demi-normale jusqu'à ce que le point final de la réaction fût presque atteint ; le titrage était terminé au moyen de soude décinormale. Les valeurs suivantes représentent les moyennes d'un grand nombre d'analyses parfaitement concordantes :

RÉSINES	Cent. cub. DE KOH pour 1 gr.	QUANTITÉ D'ACIDE TROUVÉE	ÉQUIVALENT	POIDS MOLÉCULAIRE DE LA RÉSINE ANHYDRE
1	2,7470	154,11	364,03	710.66
2	2,8307	159,00	352,86	687 92
3	2.8772	161,41	347,57	677,14
4	2,9119	163,30	343,42	668,84
5	2,9295	164,34	341,30	664,60
6	2,9342	164,61	340,80	663,60
		Moyenne	348,33	

Notons en passant que les différences entre les chiffres obtenus sont dues aux quantités variables d'huiles non saponifiables contenues dans les résines.

On voit que l'équivalent moyen 348,33 concorde assez bien avec le nombre 346 adopté par Twitchell, mais un calcul très simple montrerait que, pour la même quantité de résine employée, on obtiendra des résultats différents, suivant la qualité de l'échantillon soumis à l'essai. Comme, en général, on ne possède aucun renseignement sur la nature des produits commerciaux et que d'ailleurs la composition même de ces produits est sujette à des variations très notables, il est évident que la méthode volumétrique peut conduire à des erreurs assez grandes, puisqu'elle nécessite l'emploi d'un facteur qui n'est pas constant ; en fait, ces erreurs peuvent s'élever jusqu'à 2 0/0. On a essayé d'obvier à cette difficulté, en séparant la résine des acides gras, d'après la méthode de Twitchell (voir plus loin la *méthode gravimétrique*) et en déterminant son équivalent ; mais ce n'est là qu'un faible avantage.

Après avoir déterminé les chiffres ci-dessus, les expériences ont été reprises avec les résines n° 1 et n° 5, et un échantillon d'une nouvelle résine. Voici les résultats :

RÉSINES	POIDS ÉQUIVALENT	PESÉES	POIDS CORRESPONDANTS D'ACIDES RÉSINEUX	TROUVÉ
Nos		gr.	gr.	p. 100
1	364	2,9870	3,0693	97,85
1	364	3,4620	3,4764	94,22
2	341,3	2,4084	2,4747	95,16
2	341,3	3,5224	3,6194	99,95
3	361,6	3,2454	3,2588	99,97
3	361,6	3,0410	3,0536	102,30
3	361,6	3,0630	3,0757	102,99

Afin de pouvoir étudier d'une façon complète la méthode volumétrique de Twitchell, j'ai cru nécessaire de préparer avec soin un certain nombre de savons, en partant de quantités bien déterminées de résine et de matières grasses. Tout d'abord, les échantillons de graisses ont été

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1893, p. 730.

examinés au point de vue de leur teneur en acides gras, et les résines au point de vue de leur équivalent chimique. Si l'on ne fait pas ces déterminations au préalable, il est impossible de calculer correctement la composition théorique des acides contenus dans le savon examiné. Dans le cas actuel, j'ai considéré comme absolument nécessaire l'emploi d'une méthode tout à fait précise, car si l'on désire calculer les proportions de matière grasse et de résine contenues dans un savon, sur les simples données de l'analyse, des variations de 2 0/0 sur la teneur en acides résineux, pourront indiquer des qualités de savons absolument différentes. Ces erreurs de calcul sont très fréquentes. Ainsi, dans le mémoire de Twitchell auquel je fais allusion, l'auteur indique 28,67 0/0 comme teneur en « résine » d'un savon préparé avec 100 parties de graisse et 40 parties de résine ; or, si l'on admet que la graisse contient 95 0/0 d'acides gras, le nombre exact devrait être 30,3 0/0. Evidemment, ce sont les « acides résineux » que Twitchell veut désigner sous le nom de résine. Mais, même pour la résine anhydre, le nombre 28,67 serait incorrect, la véritable valeur étant 29,49.

Voici quelques chiffres pris au hasard dans mes résultats d'analyse :

MÉLANGE d'acides gras et d'acides résineux	ACIDES RÉSINEUX								
	THÉORIE	EXPÉRIENCE							
Nos	p. 100	p. 100							
1	9,79	9,98	9,34	9,795	9,91				
2	19,69	23,97	24,25	22,93	23,28	23,98	24,08		
3	21,45	24,96	24,78	23,63					
4	24,06	24,89	25,15	25,06	24,23				
5	30,31	29,69	30,12	28,18	29,78				
6	39,81	40,24	40,37	41,44	42,18	41,81	40,37	42,12	44,82
7	45,05	45,76	46,50	49,61	47,66	46,45	47,84	45,34	44,48

Dans ces expériences, je me suis servi d'alcool absolu essayé au sulfate de cuivre ; de plus, l'acide chlorhydrique gazeux était parfaitement desséché, et la température de la solution alcoolique était maintenue à 10°-12°C. Pour les titrages, je me suis servi d'une dissolution aqueuse de soude demi-normale, en employant la soude décinormale pour déterminer la fin de la réaction. Wilson employait une solution *alcoolique* de soude ; mais, dans ce cas, on risque de saponifier les éthers éthyliques des acides gras. Il est important d'ajouter, qu'avant de soumettre au titrage la solution d'éthers éthyliques et d'acides résineux, toute trace d'acide minéral avait été éliminée.

On peut voir, d'après le tableau précédent, que les expériences concordent bien avec la théorie pour les savons à faible teneur en résine, et pour celui à 30,31 0/0. Mais, dans presque tous les cas, les chiffres sont trop forts, et il est naturel de supposer qu'une petite quantité d'acides gras ait pu échapper à l'éthérification, ce qui correspond bien à une plus forte proportion d'alcali employée dans le titrage.

J'ai donc soumis aux mêmes essais des échantillons d'acide stéarique et d'acide oléique purs, et un mélange d'acides correspondant au suif et à l'huile de noix de coco. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

ACIDES GRAS	POIDS DE SUBSTANCE EMPLOYÉ	POTASSE DEMI-NORMALE	ACIDES RÉSINEUX CORRESPONDANTS (Equivalent : 340)
	grammes	Cent. cub.	pour cent
Acide stéarique	2,9404	0,16	1,85
»	2,9728	0,20	2,287
»	3,2584	0,23	2,40
Acide oléique	3,7120	0,55	5,037
»	3,8840	0,60	5,25
Suif et huile de noix de coco	2,8935	0,54	6,35
»	3,0505	0,57	6,3
»	2,8792	0,46	5,4
»	2,8290	0,56	4,97
»	3,6914	0,54	4,9
»	2,7040	0,415	5,2

J'ai soumis ensuite à l'analyse quelques mélanges d'acide oléique et de résine, ainsi que

trois échantillons de résines dépourvues de toute autre substance. Le tableau suivant indique les résultats que j'ai obtenus :

Nos	Acide oléique	Résine	Poids correspondants d'acides résineux	Acides résineux trouvés	Le mélange contient en acides résineux : Théorie	Expérience	Teneur calculée en acides résineux : Théorie	Expérience
	gr.	gr.	gr.	gr.	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
1	2,4666	0,8199	0,8425	0,7385	25,46	22,32	100	87,65
2	2,8058	0,8577	0,8812	0,7736	23,90	20,98	100	87,80
3	1,6465	1,5342	1,5765	1,3200	48,91	49,96	100	83,73
4	1,4090	1.5092	1,5508	1,3128	52,39	44,35	100	84,65
5	0,8600	2,5252	2,5948	2,0930	75,11	60,58	100	80,66
6	0,8430	2,5322	2,6019	2,1744	75,53	63,12	100	83,56
7	»	4,2524	4,2701	3,5631	»	»	100	88,44
8	»	4,6864	4,7053	3,8334	»	»	100	81,46
9	»	4,6700	4,6894	3,8979	»	»	100	83,12

Les expériences 7, 8 et 9 accusent un déficit considérable. Twitchell, dans un essai sur 5 gr. de résine, a récupéré 4 gr. 9382 d'acides résineux ; mais il est bon de noter que l'auteur n'a pas suivi rigoureusement sa méthode gravimétrique ; il s'est contenté de dissoudre les acides résineux dans l'éther, immédiatement après le traitement par l'acide chlorhydrique gazeux. Ce mode opératoire peut masquer certaines décompositions que subit parfois la résine car l'éther est susceptible de dissoudre certaines substances que le liquide acide peut entraîner avec lui.

J'ai répété les expériences de Twitchell d'après ses propres indications et, comme lui, j'ai obtenu des résultats très satisfaisants.

Nos	Résine	Poids correspondant d'acides résineux	Après épuisement à l'éther acides résineux trouvés		Les acides résultants titrés avec KOH (calculés avec l'équivalent 361,6) correspondent à
	grammes	grammes	grammes	pour cent	grammes
1	4,7560	4,7757	4,7306	99,05	4,5995
2	4,6220	4,6411	4,5664	98,39	4.4187

Si l'on observe que les résultats contenus dans les deux derniers tableaux sont constamment trop faibles, on voit qu'il était nécessaire d'étudier les deux causes d'erreurs suivantes :

1° L'éther peut n'avoir pas abandonné la totalité des acides résineux dissous, bien qu'on ait employé un grand excès d'alcali pour la décomposition. En conséquence, la couche d'éther a été agitée de nouveau avec une solution diluée de soude caustique, puis lavée avec soin. Voici les nouvelles quantités d'acides qui ont été trouvées après cette opération :

Nos	Gr.	P. 100	Ce qui porte le total à (p. 100)
7	0,0072	0,17	83,61
8	0,0154	0,33	81,79
9	0,0138	0,20	83,41

2° Certains produits de décomposition peuvent passer dans la couche aqueuse qui est acide ; ils échappent donc à l'épuisement par l'éther. En conséquence, cette couche aqueuse

a été agitée avec de l'éther ordinaire ; après évaporation de cet éther, le résidu a été pesé. Voici les nouveaux résultats fournis par cette opération :

Nos	Extrait par l'éther		Ce qui porte le total à
	grammes	pour cent	pour cent
7	0,1193	2,796	86,41
8	0,2320	4,930	86,72
9	0,1425	2,850	86,26

Il est évident que la quantité de substance qui échappe à l'épuisement par l'éther, n'est pas négligeable, et c'est là une source d'erreur qui diminue de beaucoup la valeur de la méthode gravimétrique.

En ce qui concerne le reste du déficit, il m'a été jusqu'ici impossible d'en déterminer la vraie cause.

Enfin, j'ai répété quelques-uns des essais mentionnés plus haut, mais cette fois, en ayant soin d'épuiser la couche acide avec de l'éther ordinaire, et en lavant à plusieurs reprises la couche d'éther avec une solution alcaline. Je puis ajouter, qu'en employant un grand excès de potasse caustique dans le lavage de l'éther, j'ai pu éviter toute émulsion.

Mélange d'acides gras et d'acides résineux	Acides résineux				
	Théorie	Expériences: Extrait par 1er lavage alcalin	Expériences: Extrait par 2e lavage alcalin	Expériences: Extrait par l'éther	Total
Nos	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
2	19,69	19,46	0,115	1,045	20,62
2	19,69	18,44	0,074	0,822	19,34
3	21,45	19,14	0,105	0,361	19,61
3	21.45	19,19	0,061	0,284	19,48
4	24,66	21,72	0,179	1,203	23,10
4	24,66	22,20	0,239	1,01	23.54
5	30,31	25,75	0,019	2,41	28,18
5	30,31	26,93	0,085	0,72	27,73
6	39.81	34,96	1,296	1,57	37,80
6	39,81	34,59	0,190	1,12	35,91

On voit que ces résultats ne diffèrent pas pratiquement de ceux qui précèdent.

M. M.

Sur quelques composés résultant du mélange de la pyroxyline avec des huiles ayant subi l'action de l'air

(*Journ. of the Soc. of Chem. Industry*).

En combinant des huiles non siccatives, mais fortement aérées, et contenant des acides gras non saturés, avec de la pyroxyline, ou de la nitrocellulose, on donne naissance à un produit doué d'une grande résistance à l'action de l'eau, et des agents atmosphériques. On peut s'en servir pour imperméabiliser les tissus, le papier, le cuir, et aussi comme matière isolante. Il ne faut pas faire usage pour cela des huiles siccatives, du groupe de l'huile de lin, mais d'huiles comme celle de coton ou d'olive. On fait subir à l'huile l'action de l'air, à une température d'environ 200° jusqu'à ce qu'on ait atteint le degré voulu de viscosité. Avant d'y mélanger la pyroxyline, on dissout la nitrocellulose dans un liquide qui soit en même temps un dissolvant de l'huile.

Procédé de séparation des corps gras à points de fusion différents, contenus dans le gras de laine

Par MM. **Eckenberg** et **Monten**

La méthode indiquée par les auteurs est basée sur ce fait, que le gras de laine neutre exempt de glycérine, est un mélange de plusieurs résidus d'acides gras de cholestérine, et de cholestérine libre. Son point de fusion varie entre 38° et 46°, tout en étant ordinairement inférieur à 40°C.; si ce gras de laine est liquéfié et refroidi, puis soumis à une pression correspondant à une certaine température les produits à points de fusion différents qui y sont contenus peuvent être séparés. De cette façon, du gras de laine on peut obtenir principalement trois corps de propriétés différentes, en laissant le gras liquéfié se refroidir lentement jusqu'à 35°C. On le met en pains qu'on soumet ensuite à l'expression à une température de 33° à 35° dans des presses chaudes, ou en l'essorant dans un bain d'air à la même température ; alors s'écoulent les parties des corps gras qui à cette température se liquéfient. Si le même procédé est répété à la température de 40° à 45°C., une partie du gras de laine sera encore séparée. Les corps gras ainsi obtenus sont :

1° La *cholaïne* liquéfiable à 25°-29° ;

2° La *cholépalmine* liquéfiable à 37°-38° ;

3° La *choléserine*, qui est le résidu obtenu après séparation de la cholépalmine.

Ce dernier corps gras de couleur claire jaune verdâtre tirant sur le blanc, ressemble à de la cire, et sa fusion est à 49°-55°C.

Le gras de laine contient en outre de la cholestérine qui reste dans la choléserine.

Au point de vue technique, ces corps ont les caractères suivants :

1° La *cholaïne* fusible à 26°-35° contient 60 0/0 de cholaïne se liquéfiant à 25°-29° ;

2° La *cholépalmine* fusible à 35°-45°; contient plus de 60 0/0 de cholépalmine fusible à 37°-38° ;

3° La *choléserine* fusible à 45°-55°; contient 60 0/0 de choleserine fusible à 49°-55° ;

La choléserine a la consistance de la cire, et peut la remplacer ; la cholépalmine donne des acides gras, et sert à la fabrication des chandelles et des savons, et la cholaïne est une bonne graisse à machine.

La production de ces trois corps gras peut être facilitée par addition au gras de laine, de un ou plusieurs dissolvants ou leur mélange, après quoi, on procède comme il a été dit ci-dessus. Si l'on choisit convenablement les proportions entre le gras et l'agent dissolvant, la cholesterine pourrait être divisée dans les corps gras distinctement séparés les uns des autres. Comme agents dissolvants du gras, on peut se servir, soit des agents volatils, par exemple : les hydrocarbures, soit des agents non volatils, comme les huiles grasses et les acides gras.

Pour les huiles grasses, on sépare le dissolvant par pression, en même temps que la cholaïne, des corps gras se liquéfiant à une température plus élevée, et l'agent dissolvant est séparé de la cholaïne par saponification au moyen des alcalis, en solution aqueuse. En ajoutant des acides gras, par exemple de l'acide stéarique et de l'acide palmitique, on facilite considérablement la cristallisation des corps se liquéfiant à une température plus élevée, et par ce moyen on peut facilement extraire la cholaïne ; on peut également séparer les acides gras des corps gras se liquéfiant à une température plus élevée, à l'aide de la saponification, et aussi employer des mélanges de corps gras se liquéfiant à une température plus élevée, et d'acide gras comme matière première pour la fabrication des bougies.

Les auteurs se sont aussi attachés à préparer une émulsion au moyen de l'eau et d'un des corps gras ci-dessus énumérés, contenant au minimum 30 0/0 de gras.

L'émulsion se produit par le contact intime du gras liquéfié préalablement et chauffé à 40° C. environ, avec une petite quantité d'eau, et cela à l'aide d'un soi-disant émulseur. On laisse ensuite reposer l'émulsion pendant quelques heures, pour faire baisser la température à 25 ou 30°. Elle est ensuite reprise et mise à nouveau en contact avec de l'eau, en la faisant passer encore une fois par l'émulseur, conjointement avec de l'eau. Au dernier traitement à l'émulseur, la quantité d'eau est choisie de façon à donner la proportion désirée de gras et d'eau.

Le gras employé à la production d'émulsion est la cholaïne qui diffère de la lanoline, d'abord par son point de fusion, cette dernière fondant à 42-45° et contenant 50 0/0 de cholesterine fusible à 40-50° et se dissolvant difficilement dans l'alcool froid tandis que la cholaïne s'y dissout facilement. Il y a d'autres différences relatives aux dérivés acétyliques, aux indices de réfraction et de saponification, de la viscosité, et des indices de capillarité.

Rappelons que, par indice de saponification, on entend la quantité d'hydrate de potasse pris par 2 gr. de gras, et nécessaire à la saponification complète, et par indices des acétyles, la différence entre l'indice de saponification des acides sébaciques acétylés et non acétylés d'un gramme de gras.

CHAUX — CIMENTS — MORTIERS

Sur la fabrication et l'essai des ciments de Portland

Par **M. Henri Faija**

(Mémoire présenté à l'*International Engineering Congress*, de Chicago, 1893).

Le ciment de Portland est une combinaison, en proportions variables, de chaux, de silice et d'alumine, avec un peu d'oxyde de fer, d'alcalis et de magnésie.

La chaux peut varier..	de 58 à 64 p. 100
La silice..	» 18 à 24 »
L'alumine et le fer................	» 8 à 14 »

La somme de ces trois éléments représente 95 à 96 °/₀ du total, et les propriétés du ciment dépendront des proportions relatives de ces trois constituants. La magnésie, les alcalis et l'acide sulfurique, n'ont qu'une importance moindre sur les qualités finales du produit.

Une chaux hydraulique contient une plus forte proportion de chaux qu'un ciment de Portland; elle demande donc à être hydratée, avant d'entrer en usage, tandis qu'un ciment de Portland peut être employé tel quel, sans hydratation préalable; la différence de propriété qui existe entre les chaux hydrauliques et les ciments, est donc basée non seulement sur la différence de leurs compositions, mais encore sur le mode de calcination auquel on soumet le second de ces produits.

Tous les procédés de fabrication des ciments de Portland consistent, en premier lieu, à obtenir un mélange mécanique parfait des matières premières mises en œuvre, puis à transformer par la calcination ce mélange purement *mécanique* en un mélange *chimique*, enfin à broyer finement le produit ainsi obtenu

Il est évident que toutes les matières premières qui contiennent les éléments du ciment (chaux, silice et alumine) peuvent servir à la fabrication de ce produit, lorsqu'on les mélange en proportions convenables; mais il est des cas où les qualités de ces matières premières rendent tout à fait prohibitifs les frais de fabrication.

Les matières susceptibles d'être réduites en poudre fine par simple lavage sont de beaucoup les plus économiques; elles ont de plus l'avantage de donner un mélange mécanique parfait, condition essentielle pour que la calcination produise tout son effet utile.

Lorsque les matières premières ne peuvent être délayées dans l'eau, il est nécessaire de les broyer séparément, et de les mélanger ensuite. La force motrice nécessaire à ces diverses opérations augmente les frais de fabrication dans des proportions considérables; c'est ce qui a lieu pour les chaux et les argiles que l'on exploite dans le Midland (Angleterre). Dans ce distrinct, on exploite simultanément la chaux elle-même, et les stratifications argilo-siliceuses qui limitent les gisements calcaires. Il suffit alors de mélanger en proportions convenables ces deux espèces géologiques, et de broyer le tout pour avoir un ciment déterminé.

Un autre cas peut se présenter : c'est celui où l'une seulement des deux substances est susceptible d'être désagrégée par l'eau. Dans ce cas, le calcaire est broyé à part; puis on ajoute de l'argile séchée, pulvérisée, et mélangée à la première substance, en proportion convenable.

Le traitement ultérieur des matériaux ainsi broyés et mélangés par l'eau, est basé sur deux méthodes distinctes, dont les détails peuvent du reste subir de nombreuses modifications. La première de ces deux méthodes — la plus ancienne — est certainement celle qui donne les meilleurs résultats; mais elle est peu économique. Elle consiste à laver la chaux et l'argile ensemble dans un moulin laveur, avec une grande quantité d'eau. La pâte ainsi produite s'écoule par un trop-plein, dans de larges réservoirs où les particules solides se déposent graduellement; l'eau claire est conduite à l'extérieur au moyen de bondes et de déversoirs convenablement placés. Lorsqu'un réservoir est plein, et que la pâte a acquis une consistance assez ferme, on l'enlève pour l'amener d'abord au séchage, puis à la calcination.

La seconde méthode consiste, comme la précédente, à traiter les deux substances dans un moulin laveur, mais avec une quantité d'eau beaucoup moins considérable. De plus, au lieu de n'utiliser que les particules solides en suspension dans l'eau, on fait passer le tout à travers un crible. La pâte que l'on obtient ainsi est, bien entendu, beaucoup plus grossière que dans le cas précédent. Pour lui donner le degré de finesse convenable, il faut l'amener, à la sortie du crible, dans un second broyeur formé de deux meules ordinaires en silex. De là, le produit est amené aux appareils de séchage et de calcination.

Comme nous le verrons, ces deux procédés sont susceptibles de modifications nombreuses. Lorsqu'on a affaire à des matériaux faciles à désagréger par simple broyage, on

peut avoir recours à l'une des deux méthodes suivantes : ou bien broyer le mélange avec une grande quantité d'eau, et sécher la pâte fluide ainsi obtenue avant de la calciner; ou bien mélanger les mêmes substances au moyen d'une faible quantité d'eau et les transformer immédiatement en briquettes, que l'on calcine après les avoir soigneusement séchées.

Il semble à première vue que ces deux procédés ne diffèrent pas sensiblement l'un de l'autre. En fait, il n'en est pas ainsi. Dans la première méthode, la pâte durcie que l'on obtient, contient de 25 à 30 % d'eau, qu'il est nécessaire d'évaporer avant de soumettre le produit à la calcination; par contre, la pâte séchée est douée d'une porosité telle, que la calcination s'effectue très-facilement. Dans la seconde méthode, qui consiste à mouler la pâte en briquettes, la quantité d'eau à évaporer n'excède pas 12 à 13 %; en revanche, ces briquettes sont très compactes, et retiennent leur eau très-énergiquement enfin, elles se prêtent mal à une calcination rapide et régulière.

Les moyens adoptés pour le séchage de la pâte ou des briques sont très-variés. Le procédé le plus ancien — et probablement le meilleur — consiste à placer ces produits sur une sole en dalles réfractaires, sous laquelle on amène les gaz combustibles provenant d'un four à coke auxiliaire; dans ces conditions, le séchage s'effectue très régulièrement, et le coke que l'on obtient comme sous-produit est utilisé dans les fours à calcination. On se sert parfois encore de soles formées de plaques de fer, sous lesquelles circule de la vapeur. Enfin on se sert parfois de séchoirs analogues à ceux que l'on utilise dans les briqueteries. Mais le système le plus économique est sans contredit celui qui consiste à établir la sole de séchage au sommet du four de calcination, et d'utiliser ainsi, pour le séchage d'une charge, la chaleur perdue dans la calcination de la charge précédente.

Les conditions d'une bonne calcination sont les suivantes :

Il faut que la calcination soit arrêtée juste avant la vitrification; que le degré de calcination nécessaire soit obtenu aussi rapidement que possible; que les briques soient *grillées* et non pas *cuites*; que la charge soit calcinée au même degré dans toute sa masse; enfin, que toutes ces conditions soient réalisées, en employant le minimum possible de combustible. Ce dernier point dépend évidemment de la construction même du four.

Lorsqu'on décharge un four, on doit mettre à part toutes les briques insuffisamment calcinées, et n'envoyer aux broyeurs que celles qui ont subi un grillage bien uniforme. Les briques insuffisamment grillées sont replacées dans le four à la partie supérieure d'une nouvelle charge. Dans quelques usines cependant, on les calcine à nouveau dans un petit four spécialement réservé à cet usage.

Jusqu'ici, la calcination des ciments de Portland a toujours été effectuée dans des appareils intermittents. La seule raison qui se soit opposée jusqu'à présent à l'emploi de fours continus, est la difficulté d'obtenir un garnissage ultérieur suffisamment réfractaire, non pas que la température nécessaire à cette opération soit supérieure à celle que l'on applique à la cuisson des briques ordinaires, mais uniquement parce que la chaux, qui se trouve en grand excès dans le ciment, attaque les parois siliceuses du four, et donne un laitier fusible qui se combine au ciment lui-même.

Le broyage économique des ciments est un des problèmes les plus intéressants de cette industrie. Avec le système des désintégrateurs et des moulins à boulets, on est parvenu à réaliser de sérieuses économies, tant sur la force motrice que sur les frais d'entretien. Le broyage est-il aussi parfait qu'avec les anciens appareils à meules? C'est là une autre question. Il ne s'agit pas simplement d'obtenir une poudre fine, car un ciment peut être broyé exactement au même degré de finesse, dans deux moulins différents; seulement — par analogie même avec ce qui se passe dans la meunerie — on pourra dans un cas n'obtenir que du *gruau* et dans l'autre que de la *fleur*. Plus un ciment est riche en *fleur*, meilleurs sont les résultats qu'il donne non seulement aux essais, mais dans la pratique réelle. Or, cette richesse en *fleur* n'a jamais été si bien obtenue, que par le vieux système des meules gisante et tournante, parce que le broyage y est absolument régulier. Les moulins à boulets sont préférables aux désintégrateurs, mais ils sont encore bien inférieurs aux broyeurs à meules.

Voici quelle est la force motrice nécessaire au broyage d'une tonne de ciment par heure dans ces divers systèmes :

Broyeurs à meules	30-32	chevaux vapeur
Moulins à boulets	16-18	»
Désintégrateurs	12-14	»

Quoiqu'il en soit, le ciment est toujours amené à un degré de finesse tel, qu'il laisse un résidu de 5 0/0 au plus lorsqu'on le passe au tamis N° 50 (50×50 fils par pouce carré).

La grande objection que l'on fait à l'emploi des meules en silex est la dépense considérable que nécessite leur dressage. Pour un jeu de quatre paires de meules, il en y a toujours une paire en réparation, de sorte que, en fin de compte, on paye quatre paires de meules pour le travail de trois paires de meules. Il semble possible néanmoins — bien que l'auteur n'ait pas eu le

loisir de tenter l'expérience — d'effectuer un premier broyage au moyen du désintégrateur ou du moulin à boulets, et de terminer la pulvérisation dans un broyeur à meules. Il suffirait, dans ce cas, de dresser les meules avec le plus grand soin, et de leur donner assez d'épaisseur.

Fort peu de ciments peuvent être employés immédiatement après leur broyage. On les bonifie en général, par un magasinage plus ou moins prolongé, en ayant soin d'observer certaines conditions, qui varient du reste avec la nature du ciment.

L'essai des ciments a pour but de se renseigner sur la valeur exacte des divers produits que l'on trouve dans le commerce sous cette dénomination. D'après l'auteur, cet essai doit être fait avec le ciment seul, c'est-à-dire avec le ciment simplement additionné d'eau, et sans addition de sable ou d'autres substances, Ces substances, en effet, par les variations même qu'elles présentent dans leur composition, leur forme et leur nature, introduisent toujours des causes d'erreur, indépendamment des qualités bonnes ou mauvaises du ciment lui-même.

La valeur réelle d'un ciment est déterminée par les propriétés suivantes :

1° Le temps nécessaire à la *prise* du ciment.

2° La présence ou l'absence des *soufflures* et l'homogénéité.

3° Le degré de finesse.

4° La résistance à la rupture au bout de 3 à 7 jours.

L'homogénéité est de beaucoup la plus importante de ces propriétés.

La *prise* d'un ciment peut être déterminée, en prélevant quelques grammes de l'échantillon, que l'on mélange avec une quantité d'eau juste suffisante pour que la pâte ainsi obtenue puisse être travaillée à la truelle, et conserve la forme qu'on lui donne. On moule cette pâte en un gâteau de 7,5 cm de long sur 3,5 cm. de large et 2 cm. d'épaisseur, que l'on place sur une plaque de marbre poli. On doit considérer le ciment comme « pris » lorsque la pression de l'ongle n'y laisse plus de marque. Si ce procédé semble un peu trop barbare, on peut employer l'aiguille de Vicat. Cette aiguille, dont l'extrémité est plate à 0,25 cm de diamètre ; on la charge avec un poids de 3 livres (1 kgr. 359). L'aiguille doit être maintenue sur le gâteau de ciment pendant une minute environ. Si, au bout de ce temps, elle ne laisse aucune marque, le ciment peut être considéré comme pris. Il y a cependant un degré de dureté intermédiaire, qu'il est bon de noter, et qui correspond à l'instant de la « prise initiale ». Cette prise in tiale est plus intéressante à connaître que la prise véritable. En voici la raison : Lorsqu'on commence à pétrir un ciment avec de l'eau, il offre un aspect luisant et humide, qui est dû précisément à l'excès d'eau, et cet aspect reste le même, jusqu'à ce que la prise commence. C'est à ce moment que l'eau quitte la surface, et est absorbée dans la cristallisation du ciment. Mais si cette cristallisation est empêchée par une action perturbatrice quelconque, le ciment perdra toute sa valeur. On voit donc qu'il est intéressant d'être renseigné sur la « prise initiale » et de connaître le temps qui s'écoule entre la première addition d'eau et le commencement de la prise. C'est pendant cette période, qu'on peut faire subir au ciment toutes les manipulations que nécessite son emploi, avant de l'abandonner au durcissage.

Les ciments peuvent être divisés en ciments à *prise rapide*, et ciments à *prise lente*. Pour un ciment à prise rapide, la prise initiale dure 7 à 8 minutes, et la prise définitive a lieu dans l'espace d'une heure. Pour les ciments à prise lente, la durée de la prise initiale est parfois très-difficile à définir ; quant à la prise *dure*, elle est complète au bout de 2 à 6 heures.

Les causes qui peuvent affecter la prise d'un ciment sont : d'abord, les proportions relatives de chacun des matériaux dont il est composé ; et ensuite, le degré d'affinité chimique que possèdent ces matériaux, ou, en d'autres termes, le degré de calcination subi.

Autrefois, lorsqu'un ciment était d'une prise très-lente, on attribuait cette propriété à la présence d'une quantité anormale de chaux. Il est certain qu'en général, les ciments fortement calcaires sont à prise assez lente ; mais, en fait, cette propriété est due à un grand nombre d'autres causes, parmi lesquelles la plus importante est certainement le degré de calcination. Etant donné une combinaison quelconque de chaux silice et alumine, répondant à peu près à la composition ordinaire des ciments de Portland, le degré de calcination auquel cette combinaison est soumise, en fera soit un ciment à prise rapide, soit un ciment à prise lente. La proportion d'alumine et de fer affecte également la prise d'un ciment dans une large mesure.

Indépendamment d'ailleurs de la composition chimique et de la cuisson d'un ciment, il y a d'autres causes, de nature purement mécanique, qui affectent la puissance de prise d'un ciment. L'âge du ciment est peut-être la plus importante de ces causes. Un ciment, immédiatement après sa pulvérisation, peut être essayé en général avec une quantité d'eau assez faible. Si, au contraire, on attend vingt-quatre heures, il est presque impossible de l'essayer, car il fait prise, dès qu'on commence à ajouter l'eau. Cette période une fois terminée, le ciment redevient graduellement plus *lent* ; un ciment à prise très-rapide peut même, au bout de quelques mois, redevenir suffisamment *lent* pour les usages ordinaires.

L'essai de résistance à la rupture est considéré comme donnant les indications les plus exactes

sur la valeur d'un ciment, au point de vue de son emploi dans la construction. Un ciment à prise rapide donnera évidemment une résistance plus grande dans un temps plus court, qu'un ciment à prise moins rapide. Mais la résistance *finale* sera probablement supérieure avec un ciment à prise lente.

La meilleure manière de conduire ces essais est la suivante : Le ciment est préparé en briquettes dans des moules en bronze dont la plus petite section doit avoir au moins 1 pouce carré (6.25 cm^2); les briquettes sont abandonnées dans les moules pendant 24 heures, de façon que la prise soit complète ; puis on les enlève, et on les place dans des cuves remplies d'eau où elles doivent séjourner jusqu'au moment de l'essai. En général, cet essai a lieu 3 jours et 7 jours après l'immersion. On a l'habitude de préparer 5 briquettes pour chacun des deux essais, et la moyenne des 5 mesures est prise comme représentant la résistance à la rupture au bout de chacune de ces périodes. Il est désirable de préparer également un certain nombre d'autres briquettes, pour être essayées à une date plus éloignée (28 jours en général) ; ce dernier essai a pour but de confirmer les précédents.

Il serait difficile de formuler la règle suivant laquelle la résistance à la rupture augmente entre le troisième jour et le septième. Un grand nombre de ciments à prise rapide donneront une résistance de 29 kilogr. par Cm^2 au bout de trois jours, et une résistance de 36 kilogr. au bout de sept jours. Un ciment à prise lente ne donnera pas plus de 22 kilogr. par Cm^2 au bout du troisième jour ; mais il donnera 33 kilogr au bout d'une semaine. Dans le premier cas, l'augmentation est de 25 °/₀ ; dans le second, elle est de 50 °/₀. Il est du reste reconnu par l'expérience, que les ciments à prise lente continuent à augmenter de résistance pendant une période de temps beaucoup plus longue que les ciments à prise rapide, et que, par conséquent, les ciments à prise lente finiront par atteindre, dans les circonstances ordinaires, une résistance beaucoup plus considérable que les autres.

On voit donc que, dans le cas où l'on cherche à avoir un ciment à prise lente, il est parfaitement inutile de lui demander une grande résistance dans les premiers jours ; une résistance de 25 kilogr. par Cm^2 au bout de sept jours sera généralement suffisante. Par contre, on doit toujours exiger d'un ciment à prise rapide une résistance de 29 kilogr. par Cm^2 au bout de la même période.

L'essai « au sable » consiste à mélanger le ciment avec trois parties de sable ; ce sable doit être de qualité spéciale, broyé à un degré déterminé de finesse, lavé et nettoyé avec soin. Mais les difficultés que présente ce genre d'essai sont nombreuses. De faibles variations dans la forme et la dureté du grain de sable, affectent considérablement les résultats, et les difficultés de manipulation rendent l'adoption de ce procédé fort peu désirable, d'autant plus qu'il exige un temps très long, les briquettes ne pouvant être essayées qu'au bout de vingt-huit jours. D'après l'auteur, le ciment doit être essayé *seul*, non seulement parce que la manipulation est beaucoup plus simple, mais encore parce qu'il est imprudent d'introduire dans un essai de ce genre, des substances qui sont par elles-mêmes sujettes à des variations considérables. Si l'on désire déterminer la résistance d'un mortier préparé avec un ciment déterminé, on peut toujours le faire, en ayant soin d'employer exactement le même sable, et de se placer dans les conditions pratiques où le mortier doit être employé ultérieurement. Dans ce cas, l'essai peut, en effet, fournir des indications utiles sur la qualité du produit. Quant aux essais effectués avec un sable que l'on se plaît à dénommer « sable normal » ou encore « sable type, » ils ne donnent pratiquement aucune information sur la valeur d'un ciment, et ne servent qu'à compliquer inutilement les résultats obtenus par l'essai ordinaire.

Le degré de finesse d'un ciment affecte considérablement sa valeur. Il est probable qu'un ciment amené à l'état de poudre impalpable, donnerait les meilleurs résultats ; mais comme il est impossible pour le fabricant d'obtenir ce degré de finesse avec les machines dont il dispose, et sans augmenter dans des proportions énormes le prix de revient, cette question doit être laissée de côté. Un ciment qui passera à travers un tamis de 625 mailles par pouce carré et qui laissera un résidu de 5 à 8 °/₀, en passant à travers un tamis de 2,500 mailles par pouce carré, présente une finesse suffisante pour les usages les plus courants.

Nous arrivons maintenant à l'examen d'une propriété essentielle, et que doivent posséder tous les ciments : un ciment ne doit manifester aucune trace d'extension ou de contraction, et, une fois la *prise* achevée, il ne doit ni changer sa forme, ni se crevasser, ni se désagréger.

Les crevasses que l'on constate parfois, ne sont d'ailleurs pas toujours dues à l'emploi d'un ciment *souffleux* ou *bulleux ;* elles peuvent être dues à des causes de construction, à l'expansion ou à la contraction que déterminent les changements de température, ou bien encore à la contraction naturelle de la masse. Une simple crevasse constatée dans un ouvrage de maçonnerie, ne doit être imputée à l'emploi d'un ciment bulleux, que si elle est accompagnée d'autres indications, telles que la friabilité ou la désagrégation de l'ouvrage.

Un mortier peut encore se crevasser, se désagréger, et même tomber en miettes pour d'au-

tres causes. Il est rare qu'un mortier ne contienne pas certaines matières étrangères qui, en contrariant plus ou moins la prise du ciment, s'opposent à la production d'une masse solide bien homogène ; la boue et la poussière sont les principales substances à redouter.

Un ciment peut se « souffler » dans l'espace de quelques heures après sa préparation ; sinon, il ne se souffle qu'au bout de quelques mois. D'autre part un ciment peut se souffler, lorsqu'on l'emploie immédiatement après broyage, et il pourra perdre cette tendance après quelque temps de magasinage. Enfin certains ciments se souffleront toujours, qu'ils soient fraîchement préparés, ou qu'ils soient déjà anciens.

La cause du « soufflage » d'un ciment est due en général à l'emploi d'un excès de chaux dans sa composition, ou à une combinaison imparfaite de cette chaux avec la silice et l'alumine. Ce soufflage peut du reste provenir d'autres causes, par exemple de la présence de certaines substances basiques provenant de matières premières impures. L'une de ces substances, la magnésie, a attiré l'attention des producteurs de ciment, depuis quelques années. Le sulfate de chaux ou gypse est encore une substance nuisible et, bien qu'on lui ait prêté moins d'attention qu'à la magnésie, on le rencontre beaucoup plus souvent dans les ciments ; il est certain que sa présence, en quantité notable, tend à rendre les produits très souffleux.

Plusieurs procédés ont été imaginés pour déterminer, dans les limites de temps d'un essai ordinaire, si un ciment est ou n'est pas absolument homogène. Le procédé imaginé par l'auteur du présent mémoire est actuellement d'un usage général. L'appareil qui sert à cet essai; et le mode opératoire ont été décrits complètement dans les *Proceedings of the American Society of Civil Engineers* (vol. XVII, novembre 1887). L'appareil est simplement constitué par un vase rempli d'eau, que l'on maintient à la température de 110°-115° Fahrenheit ; le vase est muni d'un couvercle, de telle sorte que la température de l'air humide au-dessus du bain est voisine de 100° Fahrenheit.

Le mode opératoire consiste à préparer, comme nous l'avons vu précédemment, un gâteau de ciment que l'on place sur une petite lame de verre, on dispose le tout sur une petite raquette en bois que l'on introduit dans l'appareil, de telle façon que le ciment soit soumis à l'action de la vapeur chaude. Lorsque la *prise* est achevée, on retire la raquette, et on laisse tomber le bloc de ciment dans l'eau que l'on maintient toujours à 110°-115° Fahrenheit. Au bout de 24 heures, on retire l'échantillon, et on l'examine. S'il est parfaitement durci et fortement attaché à la plaque de verre, on peut considérer le ciment comme homogène et propre à être employé. Si, au contraire, le gateau s'est détaché de la lame de verre, s'il offre des crevasses, et surtout s'il s'est recourbé, on peut en conclure que l'échantillon est défectueux. Les soufflures peuvent d'ailleurs être dues à ce que le ciment est trop nouvellement préparé; dans ce cas, il peut se bonifier par l'âge, et alors il est bon de remettre l'essai définitif à une date ultérieure.

Un ciment peut montrer des tendances à se souffler, avant même d'avoir été plongé dans l'eau du récipient, c'est-à-dire pendant son exposition à l'air chaud et humide. Dans ce cas, il est absolument inutile de pousser l'essai plus loin ; l'échantillon est défectueux.

Nous ne pouvons quitter la question de l'homogénéité des ciments, sans parler d'un essai préconisé il y a trois ans par M. Deval, et qui a été décrit par M. de Chatelaine. C'est l' « essai chaud ». Il consiste à façonner des briquettes à la manière ordinaire, en employant, soit le ciment seul, soit le ciment mélangé de sable. La *prise* une fois effectuée, on place ces briquettes dans de l'eau que l'on maintient à la température de 80°C. Les auteurs prétendent que, par ce procédé, on donne aux briquettes, dans un temps très court, la même résistance à la rupture qu'elles posséderaient au bout de 28 jours si on les abandonnait simplement à l'air. L' « essai chaud » fournirait donc immédiatement des renseignements exacts sur la valeur d'un ciment au point de vue de son emploi ultérieur dans la construction. Cet essai permettrait également de voir si le ciment est homogène ; l'échantillon qui ne supporterait pas cette température, sans se crevasser ou se ramollir pourrait être déclaré non homogène.

L'étude de cette méthode a conduit M. Henry Faija aux conclusions suivantes :

1. Si un ciment est réellement souffleux, l'appareil de M. Faija le montre aussi bien que l'essai de M. Deval

2. Le durcissement d'un ciment est hâté, sinon davantage du moins autant par l'immersion des briquettes dans de l'eau maintenue à la température relativement basse de 116° Fahrenheit, que par immersion dans de l'eau à 80°C.

3. Les ciments simplement « saturés de chaux » qu'il faut bien distinguer des ciments « extra-calcaires », ne pourront jamais supporter l'essai chaud, tandis que les ciments extra-calcaires le supporteront. L'essai chaud est donc préjudiciable à des ciments parfaitement normaux, et que l'on accepte généralement comme bons, à l'avantage des ciments extra-calcaires et à prise rapide.

4. Tout ciment suffisamment âgé supportera l'essai chaud. Comme résultat de ces expériences, l'auteur conclut que l'essai chaud ne peut être considéré comme satisfaisant. M. M.

Recherches sur les Ciments de Scorie

Par M. R. W. Mahon

(*The Journal of the Franklin Institute*, Vol. CXXXVII, Mars 1894)

La fabrication des ciments de scorie représente à l'heure actuelle une industrie très-prospère, grâce aux perfectionnements qu'elle a reçus dans ces dernières années, principalement en Allemagne. Il ressort d'une note présentée en 1892 à l'Association des architectes de Berlin, que ce pays possède actuellement dix usines fonctionnant d'une façon très-régulière, et dont la production annuelle n'est pas inférieure à 600,000 tonnes.

Les scories de haut-fourneau employées dans les expériences que nous allons décrire, sont des silicates basiques de chaux, alumine et magnésie, avec un peu de protoxyde de fer et de bases alcalines, et contenant en outre une très-faible proportion de sulfure de calcium. Ces scories sont d'autant plus aptes à former des ciments, qu'elles sont plus calcaires.

Les qualités d'une scorie comme ciment, et ses propriétés hydrauliques, sont fortement accrues, lorsqu'elle a été coulée directement dans l'eau froide. Cette opération a pour résultat de granuler la scorie, sans altérer sensiblement sa composition chimique ; la seule élimination possible est celle d'une petite quantité de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Par contre, la structure moléculaire du produit change considérablement, et ces altérations ont été expliquées de différentes manières. On a admis, par exemple, que cette altération était analogue à celle que subit le soufre lorsqu'on le coule à l'état fondu dans l'eau froide. D'autre part, Le Chatelier, se basant sur des expériences calorimétriques, a admis que la scorie granulée retient, à l'état potentiel, l'énergie calorifique totale qu'elle abandonnerait par refroidissement naturel et cristallisation. En d'autres termes, l'atome de scorie granulée est doué d'un pouvoir de combinaison considérable.

Quelles que soient ces transformations moléculaires, il est certain que la scorie granulée possède des propriétés nouvelles, et que, suivant sa composition, elle peut absorber des quantités variables d'hydrate de chaux pour donner de véritables ciments.

Les expériences que nous allons résumer ont été entreprises par M. Mahon, à la demande de la *Maryland Steel Company* ; elles avaient pour but de rechercher si les scories produites par les hauts-fourneaux de cette Société, présentaient des qualités suffisantes pour être transformées en ciments. Ce point une fois résolu affirmativement, il restait à déterminer la formule de scorie répondant le mieux aux besoins de la nouvelle fabrication. Ces expériences ne sont d'ailleurs que des expériences de laboratoire, purement préliminaires, et destinées simplement à délimiter le genre et le nombre des essais véritables qui seront entrepris ultérieurement sur une échelle industrielle.

La *Maryland Steel Company* traite des minerais méditerranéens, et un minerai que l'on exploite à l'Ile de Cuba. Le calcaire vient d'un gisement situé près de Baltimore. Ce calcaire peut être divisé en deux variétés distinctes : l'une contenant une faible proportion de magnésie, l'autre contenant une proportion beaucoup plus forte de cette substance. Ce deuxième type de calcaire pourrait être abandonné avec avantage. Outre que la présence de magnésie est nuisible à la qualité du ciment, il est bien préférable qu'elle soit remplacée par de la chaux puisque la quantité de cette substance qu'il faudra ajouter ultérieurement sera diminuée d'autant. Il semble en effet probable que les scories dans lesquelles la magnésie sera remplacée par de la chaux fourniront des ciments d'une résistance beaucoup plus considérable.

Le calcaire qui se présente en cristaux volumineux, plus ou moins compacts, et dont la teinte est indifféremment blanche, bleuâtre ou laiteuse, est invariablement pauvre en magnésie. Celui qui se présente au contraire en petits cristaux de teintes diverses est invariablement riche en magnésie. Voici d'ailleurs quelques dosages de magnésie qui ont été faits sur différents échantillons de ces deux variétés.

MAGNÉSIE p. 100.

Cristaux volumineux.	Petits cristaux.
—	—
2,48	13.44
0.57	17,55
1,44	14,66
traces	16,16
traces	17,58
0,90	13,15
1,19	
traces	

Le tableau de la page 296 donne la composition des différentes scories qui ont été essayées. L'échantillon A est composé des scories 6, 10, 12, 15 et 16 prises en parties égales.

Chaque scorie a été granulée par coulage dans l'eau froide, séchée, broyée sur une plaque de tôle et passée au tamis 100. Une série de ciments a été obtenue, en broyant chacune de ces scories avec des proportions variables de chaux éteinte préparée de la manière suivante : La chaux vive était placée dans un récipient fermé, et chauffée avec une quantité d'eau supérieure à deux fois la quantité théoriquement nécessaire à l'hydratation. Après avoir éliminé

SCORIES	SiO^2	Al^2O^3	Fe	CaO	MgO	S
	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	p. 100
1	35,00	11,17	0,51	46,40	4.68	1,23
2	34,30	14,69	0,71	44,59	3,60	1,76
3	33,80	15,19	0,71	44,70	—	2,21
4	33,50	15,81	0.92	43,36	4,25	2,48
5	33,30	12,12	0,41	49,00	4,97	—
6	32.50	17.80	0,10	46.00	2,81	2,54
7	32.50	15,92	0.41	47,20	—	2,24
8	32.00	19,20	0,10	45,50	2,16	2,30
9	32,00	12,19	0,92	46,50	5,76	2,07
10	31,80	14,77	0,51	45.90	4,50	2,23
11	31,00	18,80	0,10	43,90	2,70	2,16
12	31 00	17,51	0,20	45,00	3,24	—
13	30,00	17,70	0,10	47,50	—	2,38
14	29,90	16,94	0,81	45,00	2,52	2,33
15	29,10	15,70	0.10	48,80	4,03	2,31
16	28,68	15,08	1.09	47,20	3,96	2.46
17	25,30	20,10	0.10	48,00	3,28	2,63
A	30,62	16,94	0,38	46,58	3,71	—

l'excès d'eau, la chaux était mise à sécher à l'air libre, puis pulvérisée. Elle avait alors la composition suivante :

H^2O	CO^2	SiO^2	Al^2O^3	Fe^2O^3	CaO	MgO
19,75	6,84	5,08	1,38	0,22	61,44	2,64.

Le tableau des pages 297 et 298 donne la résistance à la rupture de ces ciments de scorie, et de quelques autres ciments commerciaux pris comme termes de comparaison. Ces ciments commerciaux sont : 1° un ciment de Portland, de fabrication allemande; 2° un ciment de Portland. de fabrication anglaise (ces deux ciments sont de qualité supérieure) ; 3° et 4° deux ciments naturels d'Amérique désignés sous les noms d'*Américain n° 1* et *Américain n° 2*.

La première colonne de chaque série donne la composition du ciment, la seconde donne la résistance à la rupture exprimée en livres (453 gr.) par pouce carré (6,25 cent carrés). Pour avoir la valeur de cette résistance exprimée en kilogrammes par centimètre carré, il suffit de multiplier les nombres de cette colonne par le facteur 0,07248 La troisième colonne indique les conditions dans lesquelles les pièces ont été maintenues avant l'essai et le temps qui s'est écoulé avant cet essai. Celles de ces pièces qui ont été immergées dans l'eau ont durci suffisamment vite pour pouvoir être essayées au bout de vingt-quatre heures ; c'est même là une limite anormale. Il n'y a d'exception que pour les ciments préparés avec les scories N°s 2, 4 et 6, principalement le N° 2.

Ces essais montrent que les scories qui répondent le mieux aux conditions exigées pour la fabrication des ciments, sont celles qui contiennent peu de silice, mais par contre beaucoup de chaux et d'alumine.

Les scories contenant :

Silice	30,00 ou moins
Chaux.....................	47,50 ou plus
Alumine..................	17,00 —

ont donné les meilleurs résultats. Les meilleurs ciments ont été préparés avec les scories n°s 13 et 17. A mesure que la silice augmente, et que la chaux et l'alumine diminuent, les propriétés de résistance du ciment correspondant s'affaiblissent. Les ciments préparés avec la scorie n° 2, étaient de qualité tout à fait inférieure.

Le tableau contient quelques chiffres relatifs à la résistance à la rupture de plusieurs scories granulées, séchées, broyées et tamisées, mais sans addition de chaux éteinte. Cette substance durcit très lentement et est très friable ; les pièces préparées pour les essais n'ont pu être retirées du moule qu'après avoir durci pendant plusieurs jours. Dans le cas de la scorie n° 17, la pièce a durci après 28 jours d'exposition à l'air humide ; mais elle s'effritait à la partie externe, et sa résistance à la rupture était de 235 livres par pouce carré.

Le tableau contient également quelques exemples de ciments préparés au moyen des mêmes scories, granulées et non granulées, et montrent l'avantage que présentent les premières.

Voici quelques chiffres sur la variation de résistance d'une scorie avec la grosseur des grains.

Résistance à la rupture en livres par pouce carré.

Tamis No 100	Tamis No 150
196	177
158	225
160	185
190	235

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
Allemand		78	a.h. 1
id.		103	a.h. 1
id.		310	a.h. 6
id.		355	a.h. 6
id.		403	a.h. 28
id.		325	a.s. 28
id.		433	e. 28
Anglais		118	a.h. 1
id.		275	a.h. 6
id.		333	a.h. 28
id.		266	a.s. 28
id.		168	a.s. 28
id.		235	a.s. 28
id.		333	e. 28
Américain N° 1		45	a.h. 1
id.		72	a.h. 6
id.		100	a.h. 28
id.		85	a.s. 28
id.		79	e. 28
Américain N° 2		99	a.h. 1
id.		182	a.h. 6
id.		283	a.h. 25
id.		320	a.s. 25
id.		180	e. 25
Scorie 4	100	170	a.h. 28
Chaux	60		
id.		60	a.s. 28
id.		136	e. 28
Scorie 4	100	106	a.s. 28
Chaux	70		
id.		131	e. 28
Scorie 6	100	s'est brisé au démoulage	
Chaux	—		
Scorie 6	100	185	a.h. 28
Chaux	10		
id.		140	a.s. 28
id.		220	e. 28
Scorie 6	100	126	a.h. 28
Chaux	20		
id.		230	a.s. 28
id.		240	e. 28
Scorie 6	100	155	a.h. 28
Chaux	30		
id.		250	a.s. 28
id.		196	e. 28
Scorie 6	100	177	e. 28
Chaux	30		
Scorie 6	100	186	a.h. 28
Chaux	40		
id.		192	a.s. 28
id.		240	e. 28
Scorie 6	100	126	a.h. 28
Chaux	50		
id.		235	a.s. 28
id.		240	e. 28
Scorie 10	100	98	a.s. 28
Chaux	40		
id.		130	e. 28
Scorie 10	100	108	a.h. 28
Chaux	45		
id.		91	e. 28
Scorie 10	100	85	a.s. 28
Chaux	50		
id.		130	e. 28
Scorie 10	100	163	a.h. 28
Chaux	52		
Scorie 10	100	162	a.h. 28
Chaux	54		
Scorie 10	100	168	a.h. 28
Chaux	55		
id.		144	e. 28
Scorie 10	100	145	a.h. 28
Chaux	56		

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
Scorie 10	100	150	a.h. 28
Chaux	58		
Scorie 10	100	72	a.s. 28
Chaux	60		
id.		117	e. 28
Scorie 10	100	152	a.h. 28
Chaux	65		
id.		125	e. 28
Scorie 10	100	82	a.s. 28
Chaux	70		
id.		121	e. 28
Scorie 10	100	126	a h. 28
Chaux	75		e. 28
Séorie 15	100	96	a.h. 1
Chaux	30		
id.		95	a.s. 1
id.		98	a.s. 1
id.		235	a.h. 28
id.		120	e. 28
Scorie 15	100	98	a.s. 1
Chaux	40		
id.		144	a.h. 26
id.		245	e. 28
Scorie 15	100	96	a.s. 1
Chaux	50		
id.		150	a h. 26
id.		200	e. 28
Scorie 15	100	70	a.s. 1
Chaux	70		
id.		156	a.h. 26
id.		240	a.s. 28
id.		150	e. 28
Scorie 15	100	195	a.h. 28
Chaux	100		
id.		140	a.s. 28
id.		144	e. 28
Scorie16	100	250	a.s. 24
Chaux	30		
id.		198	e. 24
Scorie 2	100	40	a.s. 28
Chaux	30		
id.		68	e. 28
Scorie 2	100	166	a h. 28
Chaux	35		
id.		75	a.s. 28
Scorie 2	100	18	a.h. 28
Chaux	40		
id.		36	e. 28
Scorie 2	109	14	a.s. 28
Chaux	45		
Scorie 2	100	56	a.h. 28
Chaux	50		
id.		67	e. 28
Scorie 2	100	125	a.h. 28
Chaux	55		
id.		84	e. 28
Scorie 2	100	64	e. 28
Chaux	50		
Scorie 2	100	104	a.h. 28
Chaux	65		
id.		91	e. 28
Scorie 2	100	s'est brisé dans l'eau	
Chaux	70		
Scorie 2	100	s'est brisé dans l'eau	
Chaux	75		
Scorie 3	100	190	a.h. 28
Chaux	10		
id.		134	a.s. 28
id.		205	e. 28
Scorie 3	100	210	a.h. 28
Chaux	30		
id.		225	a.s. 28
id.		250	e. 28

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
Scorie 6	100	92	a.h. 28
Chaux	70		
id.		150	a.s. 28
id.		160	e. 28
Scorie 7	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	—		
Scorie 7	100	150	a.h. 28
Chaux	10		
id.		107	a.s. 28
id.		119	e. 28
Scorie 7	100	77	a.h. 28
Chaux	20		
Scorie 7	100	94	a.h. 28
Chaux	30		
id.		50	a.s. 28
id.		32	e. 28
Scorie 7	100	115	a.h. 28
Chaux	40		
id.		240	a.s. 28
id.		245	e. 28
Scorie 7	100	185	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie 7	100	131	a.h. 28
Chaux	50		
Scorie 7	100	240	a.h. 28
Chaux	60		
id.		150	a.s. 28
id.		190	e. 28
Scorie 7	100	140	a.h. 28
Chaux	70		
Scorie 8	100	223	a.h. 28
Chaux	—		
Scorie 8	100	136	a.s. 28
Chaux	10	200	e. 28
Scorie 11	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	—		
Scorie 11	100	144	a.h. 28
Chaux	20		
Scorie 11	100	166	a.h. 28
Chaux	30		
Scorie 11	100	152	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie 11	100	146	a.h. 28
Chaux	50		
Scorie 11	100	146	a.h. 28
Chaux	70		
Scorie 12	100	113	a.h. 28
Chaux	20		
id.		122	e. 28
id.		160	a.h. 28
Scorie 12	100	115	a h. 28
Chaux	30		
id.		30	a.s. 28
id.		140	e. 28
Scorie 12	100	163	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie 12	100	182	a.h. 28
Chaux	50		
id.		192	e. 28
id.		70	a.s. 28
Scorie 12	100	148	a.h. 28
Chaux	70		
id.		13	a.s. 28
Scorie 13	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	—		
Scorie 16	100	200	a.h. 24
Chaux	35		
id.		180	e. 29
Scorie 16	100	106	a.h. 24
Chaux	40		
id		120	e. 24
Scorie 16	100	124	a.h. 28
Chaux	45		

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
id.		98	e. 28
Scorie 16	100	140	a.h. 28
Chaux	50		
id.		106	e. 28
Scorie 16	100	97	a.s. 28
Chaux	60		
id.		105	e. 28
Scorie 16	100	122	a.h. 28
Chaux	65		
id.		93	e. 28
Scorie 16	100	108	a.s. 28
Chaux	70		
id.		104	e 28
Scorie 16	100	97	a.s. 28
Chaux	75		
id.		88	e. 28
Scorie 17	100	235	a.h. 28
Chaux	—		
Scorie 17	100	168	a.h. 28
Chaux	10		
id.		200	e. 28
Scorie 8	100	240	a.h. 28
Chaux	40		
id.		193	a.s. 28
id.		238	e. 28
Scorie 3	100	121	a.s. 28
Chaux	50		
id.		190	e. 28
Scorie 3	100	186	a.s. 28
Chaux	50		
id.		235	e. 28
Scorie 4	100	158	a.h. 28
Chaux	30		
id.		59	a.s. 28
id.		193	e. 28
Scorie 4	100	103	a.h. 28
Chaux	35		
id.		52	e. 28
Scorie 4	100	158	a.h. 28
Chaux	40		
id.		104	e. 28
Scorie 4	100	161	a.h. 28
Chaux	45		
id.		36	a.s. 28
id.		164	e. 28
Scorie 4	100	180	a.h. 28
Chaux	50		
id.		93	a.s. 28
id.		159	e. 28
Scorie 4	100	38	a.s. 28
Chaux	55		

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
id.		154	e. 28
Scorie 8	100	235	e. 28
Chaux	20		e. 28
Scorie 8	100	125	a.h. 28
Chaux	30		
id.		250	a.s. 28
id.		215	e. 28
Scorie 8	100	140	a.h. 28
Chaux	40		
id.		260	a.s. 28
id.		200	e. 28
Scorie 8	100	158	a.h. 28
Chaux	50		
id.		265	e. 28
id.		235	a.s. 28
Scorie 8	100	235	a.h. 28
Chaux	50		
Scorie 8	100	180	a.s. 28
Chaux	70		
id.		250	e. 28
Scorie	100	146	e. 28
Chaux	100		e 28
Scorie 8	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	—		
Scorie 8	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	30		
Scorie 8	100	13	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie 8	100	s'est brisé en démoulant	
Chaux	50		
Scorie 10	100	95	a.h. 28
Chaux	30		
id.		94	e. 28
Scorie 10	100	107	a.h. 28
Chaux	35		
id.		108	e. 28
Scorie 13	100	184	a.h. 28
Chaux	10		
Scorie 13	100	198	a.h. 28
Chaux	15		
Scorie 13	100	215	a.h. 28
Chaux	20		
Scorie 13	100	353	a.h. 28
Chaux	25		
Scorie 13	100	220	a.h. 28
Chaux	30		
Scorie 13	100	266	e. 28
Chaux	30		
Scorie 13	100	226	a.h. 28
Chaux	35		

CIMENTS		Résistance à la rupture	Jours
Scorie 15	100	36	a.h. 28
Chaux	10		
id.		184	a.s. 28
id.		205	e. 28
Scorie 15	100	80	a.h. 1
Chaux	15		
id.		200	a.h. 28
id.		185	e. 22
Scorie 15	100	53	a.h. 1
Chaux	20		
id.		72	a.s. 1
id.		108	a.h. 26
id.		200	a.s. 28
id.		240	e. 28
id.		160	
Scorie 17	100	200	a.h. 28
Chaux	15		
id.		265	e. 23
Scorie 17	100	240	a.h. 23
Chaux	20		
id		156	e. 28
Scorie 17	100	210	a.h. 28
Chaux	30		
id.		375	a.s. 28
id.		253	e. 28
Scorie 17	100	201	a.h. 28
Chaux	40		
id.		245	e. 28
Scorie 17	100	176	a.h. 28
Chaux	50		
id.		200	e. 28
Scorie 17	100	265	a.s. 28
Chaux	75		
id.		132	e. 28
Scorie 17	100	49	a.h. 28
Chaux	—		
Scorie 17	100	76	a.h. 28
Chaux	39		
Scorie 17	100	50	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie A	100	186	a.h. 28
Chaux	20		
Scorie A	100	192	a.h. 28
Chaux	30		
Scorie A	100	175	a.h. 28
Chaux	40		
Scorie A	100	113	a.h. 28
Chaux	50		
Scorie A	100	122	a.h. 28
Chaux	70		

(a. s.) air sec. — (a. h) air humide. — (e) eau.

Cimentage de deux briques. — Des paires de briques imprégnées d'eau ont été cimentées ensemble au moyen d'un mortier composé d'une partie de ciment pour trois parties de sable. Ces assemblages ont été maintenus à l'air sec du laboratoire pendant des périodes de temps variables. On essaya alors de les disjoindre par un simple effort de la main. Les seuls mortiers n'ayant pas résisté à cette épreuve provenaient des scories les plus pauvres et les moins calcaires.

Contrairement à ce qui se passe pour les ciments ordinaires, les ciments de scorie semblent avoir une certaine tendance à se contracter ; c'est du moins ce qui se passe pour quelques-uns d'entre eux, préparés avec des scories pauvres. Dans les expériences précédentes, la contraction a été notée d'une façon toute particulière pour les ciments préparés avec la scorie n° 2. Par contre, les ciments préparés avec les meilleures scories ne donnent pas trace de contraction.

Les ciments de scorie se solidifient lentement ; le ciment correspondant à la scorie n° 2 présente cette propriété d'une façon toute spéciale.

La dureté est satisfaisante pour les ciments correspondant aux meilleures scories, qu'ils

soient dans l'air sec ou l'air humide. Les pièces durcies dans l'eau n'ont pas présenté une dureté satisfaisante, bien qu'offrant une résistance à la rupture de 200 à 250 livres par pouce carré après 28 jours d'immersion. Il est probable qu'en prolongeant cette immersion, on obtiendrait de meilleurs résultats.

COMPOSITION DES CIMENTS COMMERCIAUX

Ciments	SiO^2	Al^2O^3	Fe	CaO	MgO	SO^3
Allemand	21,72	6,73	2,43	63,80	0,75	1,37
Anglais	22,40	8,64	2,03	61,50	1,36	1,40
Américain N° 1	20,50	7,61	1,53	49,20	2,52	1,10
Américain N° 2	31,56	11,90	3,78	37,10	1,35	3,05

Les conditions qui semblent promettre les meilleurs résultats sont les suivantes :

Granuler la scorie à plus haute température.

Broyer plus finement.

Eteindre la chaux sous pression.

Mélanger plus intimement la scorie tamisée et la chaux.

N'employer que des scories et des chaux de première qualité.

Employer des scories un peu plus riches en alumine.

RÉSUMÉ.

Les scories pauvres en silice et riches en chaux et alumine remplissent les meilleures conditions, pour préparer de bons ciments.

Exemples. —

Silice	Chaux	Alumine
25,30	48,00	20,10
30,00	47,50	17,00

Le meilleur ciment que l'on puisse obtenir au moyen de ces scories se prépare en employant 25 parties de chaux éteinte pour 100 parties de scorie en poids.

Un mortier préparé avec une partie de ce ciment et 3 parties de sable permet de fixer deux brique l'une à l'autre, même à l'air sec du laboratoire. Ce mortier, durci pendant 24 heures à l'air sec et pendant 27 jours dans l'eau, est absolument comparable, comme solidité, aux mortiers préparés avec de bons ciments ordinaires. Les ciments préparés avec les meilleures scories ne se contractent pas dans les moules à l'air sec. Ces ciments font prise assez lentement. Leur dureté est satisfaisante.

CIMENTS	Résistance à la rupture	Genre d'immersion
Portland anglais	266	air sec
	333	air humide
	333	eau
Américain N° 1	88	air sec
	109	air humide
	79	eau
Ciment de Scorie	375	air sec
	210	air humide
	253	eau
Ciment de Scorie	353	air humide

Les comparaisons les plus intéressantes ont été faites en mesurant la résistance à la rupture, au bout de 28 jours, de divers blocs de ciment mesurant un pouce carré de section, durcis à l'air sec, à l'air humide et à l'eau. Les quatre exemples ci dessus sont extraits du tableau principal ; ce sont : d'une part, le ciment anglais de Portland et le ciment naturel américain n° 1 (tous deux d'un emploi général aux Etats-Unis) ; et d'autre part, les deux meilleurs ciments de scorie.

M. MERLE.

NOTICES DIVERSES

Sur les Vins Mannités

Par **MM. U. Gayon** et **E. Dubourg.**

(*Annales Inst. Pasteur*, Février 1894, t. VIII.)

Depuis quelques années, on a constaté la présence anormale de la mannite dans certains vins d'Algérie, d'Espagne, d'Italie, et même de France. Plusieurs chimistes ont étudié cette nouvelle maladie, et cherché, soit à la caractériser, soit à en déterminer les causes. Ce sont principalement : en France, MM. Carles (1), Roos (2), Portes (3) et Blarez (4) ; en Algérie, MM. Dandrieu (5), Dugast (6), Jégou (7), Malbot (8) et Sébastien (9) Les difficultés créées au commerce et à la propriété par les vins mannités, expliquent les nombreux travaux déjà publiés sur ce sujet.

Il est facile de faire l'essai qualitatif et quantitatif de la mannite dans un liquide fermenté : pour l'essai qualitatif, il suffit de faire évaporer lentement à froid 2 ou 3 centimètres cubes du liquide dans un verre de montre; au bout de vingt-quatre heures, la mannite, s'il y en a, se présente sous la forme d'aiguilles cristallines très fines, d'un éclat soyeux, rayonnant autour de différents centres, parfaitement distinctes des cristaux de tartrate de potasse ou de chaux. On peut, par ce procédé, en déceler des quantités très faibles, moins de 1 gramme par litre.

Pour la doser, on concentre au bain-marie 50 cent. cubes de liquide, jusqu'à consistance fluide ; on laisse cristalliser l extrait pendant deux ou trois jours dans un endroit frais; puis, on mélange le résidu avec 2 grammes de sable fin calciné. On broie ensuite la masse avec un pilon d'agate, en délayant peu à peu avec 100 c. c. d'alcool à 85° saturé de mannite à la même température; on filtre, et on laisse égoutter au moins deux heures.

On introduit le filtre et tout son contenu dans un appareil à digestion chaude, et l'on traite par 100 c. c. d'alcool à 85° pendant une heure. Après refroidissement, on distille les 4/5 de l'alcool, on ajoute un peu de noir au liquide restant, et on filtre ; on lave le noir deux fois avec 50 c. c. environ d'alcool à 85° bouillant, et on évapore à 60°. Le résidu est de la mannite pure.

La méthode précédente a été contrôlée par de nombreux essais synthétiques, et a toujours donné avec exactitude les poids de mannite ajoutés, à la condition de faire fermenter préalablement le sucre qui pouvait exister dans les liqueurs primitives.

Les doses de mannite ainsi trouvées dans les vins sont extrêmement variables ; de moins d'un gramme, le poids peut s'élever à 25 et 30 grammes par litre. Les vins blancs sont beaucoup plus rarement mannités que les vins rouges ; toutefois, nous en avons rencontré un cas que nous plaçons dans le tableau suivant, à côté de quelques exemples d'analyses de vins rouges :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
	Vin rouge français 1892	Vin rouge français 1892	Vin blanc Algérien 1891	Vin rouge algérien 1892	Vin rouge espagnol 1892
Alcool	10°,3	11°,4	11°	12°,4	9°,3
Extrait sec (par litre).	32 gr50	39 gr25	71 gr00	70 gr90	118 gr00
Sucre réducteur —	6 70	8,66	18,00	21,84	60,24
Crème de tartre —	2,10	1.50	3,50	1,70	1,95
Acidité totale —	4,90	6,10	9,58	8,60	8,27
Acidité volatile —	1,62	2,20	5.40	4,28	5.38
Mannite —	8,60	12,36	31,46	18,32	23.50
Rotation saccharimétrique	»	— 3,0	+ 3,3	— 0,4	— 23,0

Quelques uns de ces vins ont été placés en bouteilles dans une pièce froide, et, au bout de

(1) *C. R.*, tome CXII, page 811. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, juin 1891.
(2) *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*. Séance du 28 juillet 1892, (4), tome III. — *Journal de Ph. et de Ch.*, tome XXVII, page 405 ; 1893.
(3) *Journal de Ph. et de Ch.*, tome XXVI, page 383 ; 1892.
(4) — — t. XXVII, pages 150 et 260 ; 1893.
(5) *L'Algérie Agricole*, page 340 ; 1893.
(6) — pages 696 et 732.
(7) — page 675. — *Journal de Ph. et de Ch.*, tome XXVIII, page 103, 1893.
(8) — pages 676 et 717.
(9) — page 725.

plusieurs mois, soumis à une nouvelle analyse, laquelle a démontré que le sucre restant avait continué à se transformer en mannite.

Les variations dans les proportions de sucre et de mannite ont été, pour les vins numéros 1, 2 et 4 :

	Vin N° 1	Vin N° 2	Vin N° 4
	—	—	—
Durée de l'expérience........	8 mois	8 mois	9 mois
Perte de sucre, par litre......	5 gr60	4 gr73	16 gr05
Gain de mannite, par litre....	2,00	1,62	13,32

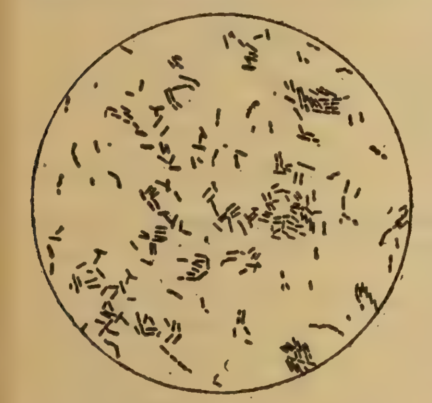
Des échantillons chauffés à 60° pour servir de témoins, avaient conservé leur composition primitive, ce qui démontre la possibilité d'enrayer le progrès de cette maladie, comme des autres, par la pasteurisation.

On remarquera que les vins mannités renferment généralement un excès de sucre et un excès d'acidité totale, due surtout aux acides volatiles ; aussi ont-ils une saveur aigre-douce qui est souvent caractéristique de la présence de la mannite.

L'extrait sec est très élevé. La rotation saccharimétrique, ordinairement gauche, peut cependant devenir droite, comme dans le vin blanc algérien ; la crème de tartre ne paraît pas atteinte, quelque soit le degré de l'altération mannitique.

Tous ces faits vont recevoir leur explication par l'étude d'un ferment mannitique que nous avons isolé et cultivé dans divers milieux naturels ou artificiels.

Ce ferment a été retiré du vin blanc d'Algérie analysé plus haut. A l'état de pureté, il se présente sous la forme de petits bâtonnets très courts, immobiles, qui, au lieu de rester indépendants et disséminés dans le liquide, se groupent en grand nombre et forment des amas assez difficiles à désagréger.



Il se développe bien dans un moût de raisin, ou dans du vin doux, mais mieux dans des solutions de sucre interverti additionnées de 20 à 30 grammes environ d'extrait Liebig par litre. Dans tous les cas, le liquide reste limpide ; il ne se dégage aucune trace de gaz ; le ferment tombe au fond des vases où il forme une couche légère, continue, d'un aspect blanchâtre. Dans du bouillon de Liebig seul, non sucré, le ferment reste sans développement et sans effet il vit indifferemment en surface ou en épaisseur, en présence ou en l'absence de l'air.

La transformation du sucre réducteur en mannite est assez rapide au début de la culture ; elle se ralentit plus tard et atteint une limite qui, dans nos expériences, a varié entre 25 et 50 grammes de mannite par litre. Cette limite dépend de la richesse du milieu en éléments nutritifs, de la quantité initiale de sucre et d'acide, de la température, etc. La proportion des acides formés suit une marche sensiblement parallèle à celle de la mannite.

Le tableau suivant présente, comme exemple, les phases successives d'une fermentation accomplie à la température de 35°, dans du bouillon Liebig renfermant 25 grammes de matières nutritives, 103 gr. 10 de sucre interverti et 1 gr. 58 d'acidité initiale par litre.

		En 9 jours	En 20 jours	En 30 jours
		—	—	—
Sucre disparu............	par litre	27gr.28	38gr.37	42gr.86
Mannite formée.........	—	21,46	29.99	31,46
Acides formés en SO^4H^2. fixes.....	—	1,98	3.36	3,52
volatils ..	—	3,06	4,33	4,73
totaux ...	—	5,04	7,69	8,25

Pendant la durée de l'expérience, la rotation, exprimée en divisions saccharimétriques, est passée de — 18,8 à + 6,6, ce qui indique que, des deux sucres constituant le sucre interverti, le lévulose est plus apte que le glucose à s'hydrogéner, pour former de la mannite.

Si la proportion initiale de sucre réducteur est trop forte, la fermentation s'arrête en général, avant que le liquide ne soit devenu dextrogyre ; mais dans ce cas, la rotation gauche diminue considérablement. C'est ce qui arrive avec le moût naturel de raisin, qui donne d'ailleurs les mêmes produits que le bouillon Liebig sucré.

Ainsi avec un moût renfermant 186 gr. 92 de sucre et 3 gr. 79 d'acide par litre, on a obtenu :

		En 34 jours	En 48 jours
		—	—
Sucre disparu...........	par litre	28 gr12	37 gr66
Mannite formée..........	—	19,20	29,58
Acides formés en SO^4H^2. fixes.....	—	1,40	2,61
volatils...	—	3,89	4,10
totaux ...	—	5,29	6,71

Pendant la durée de l'expérience, la rotation est passée de — 38.6 à — 19,0 divisions saccharimétriques.

Dans les exemples qui précèdent, comme dans tous les cas analogues, la totalité des matières sucrées n'a pas été hydrogénée, sans doute parce que l'excès de sucre restant, et surtout l'excès d'acides formés ont gêné le développement du ferment mannitique.

Cette action nuisible de l'acidité ressort nettement de l'expérience suivante, où des fioles de bouillon Liebig sucré ont reçu, avec la même semence, des doses croissantes d'acide tartrique; les acidités sont exprimées en acide sulfurique par litre.

	Acidité initiale	Accroissement d'acidité		Sucre disparu par litre
		Totale	Volatile	
	—	—	—	—
1	2gr00	5gr71	3gr40	31gr06
2	2,78	5,01	3,50	24,08
3	3.12	5,01	3,52	20,39
4	4,00	4,17	2,58	13,80
5	4,88	2.04	1.19	—
6	5.54	0,63	0,46	1.77
7	6,74	0 34	0.31	traces

La quantité de sucre disparu est exactement en raison inverse de l'acidité primitive du milieu de culture.

En diminuant la proportion de sucre, ou mieux encore, en substituant du lévulose au sucre interverti la fermentation mannitique est à la fois plus rapide et plus complète. Ainsi, avec une solution d'inuline saccharifiée, on a obtenu par litre :

	En 7 jours	En 10 jours
	—	—
Lévulose disparu	37gr35	49gr50
Mannite formée........................	26,62	35,66
Acidité totale en SO^4H^2	6.54	8,83

Tout le lévulose avait fermenté. Nous étudierons plus tard l'action du ferment mannitique sur le glucose et sur les autres sucres.

Comme on l'a vu, la production d'acides fixes et d'acides volatils est inséparable de la fermentation de la mannite ; pris ensemble, leur poids représente, en acide sulfurique, monohydraté, plus d'un cinquième du poids de sucre fermenté.

Les acides fixes sont presque exclusivement constitués par de l'acide lactique, qu'il est facile de mettre en évidence, en épuisant à chaud le résidu sec d'une fermentation par de l'éther pur. Après évaporation, l'éther laisse un liquide sirupeux, incristallisable, très acide, et donnant avec l'oxyde de zinc un sel soluble cristallisable sous la forme caractéristique du lactate de zinc. L'acide lactique a été trouvé récemment par M. Blarez dans les vins mannités.

Quant aux acides volatils, ils sont formés par de l'acide acétique. La méthode de M. Duclaux a donné en effet, pour les prises successives à la distillation fractionnée, les mêmes chiffres que l'acide acétique pur, que le liquide fermenté fût du moût de raisins ou du bouillon Liebig sucré.

Comme cette constatation a une certaine importance pour la différenciation du ferment mannitique et du microbe de la tourne, nous rapprocherons, comme exemple, les nombres relatifs à l'un de nos essais de ceux que M. Duclaux donne pour l'acide acétique pur.

		VALEURS DES RAPPORTS B		
		Fermentation mannitique	Acide acétique pur	Différences
		—	—	—
1	—	6,1	5,9	+ 0,2
2	—	12,4	12,2	+ 0,2
3	—	18,9	18,7	+ 0,2
4	—	25,8	25,6	+ 0,2
5	—	33,0	33,9	+ 0,1
6	—	40,7	40,6	+ 0,1
7	·	48.9	48.9	0,0
8	—	58,0	57,9	+ 0,1
9	—	67,9	67,9	0.0
10	—	79,9	79,8	+ 0,1

La présence des acides lactique et acétique n'a pas lieu de surprendre, car d'une part, ils résultent d'un simple dédoublement de la molécule du sucre, et d'autre part, on sait qu'ils prennent naissance dans une foule de circonstances, sous l'influence d'un grand nombre de microbes.

Si maintenant, dans les résultats, on exprime les acides formés, fixes et volatils, non plus en acide sulfurique, mais bien, respectivement, en acide lactique et en acide acétique, on aura, avec la mannite, les éléments d'une valeur approchée de l'équation de la fermenta-

tion mannitique. Ce calcul, appliqué à la fermentation du lévulose citée plus haut, donne :

Mannite	35 gr.66	soit en centièmes	72,0
Acide lactique	5,01	—	10,1
Acide acétique	7,47	—	15,1
Matières non dosées	1 36	—	2.8
Lévulose disparu	49,50		100,0

C'est dans les matières non dosées qu'il faudrait vraisemblablement chercher le complément de l'hydrogène qui s'est fixé sur les trois quarts du sucre et l'a transformé en mannite.

Les faits qui précèdent confirment, en les précisant, les essais de culture exécutés à Cette par M. Roos avec l'ensemble des dépôts organisés d'un vin mannité ; ils prouvent que la présence de la mannite est bien due à une fermentation vicieuse, et que les vins malades ne sont pas nécessairement des vins sophistiqués.

Lorsque la vendange est jetée dans la cuve, les ferments mannitiques se développent, si la température du moût s'élève suffisamment ; ils exercent alors leur action propre sur une partie du sucre, et leurs effets s'ajoutent à ceux de la levure alcoolique. Le vin sort donc de la cuve déjà souillé de mannite et d'acides anormaux ; s'il contient encore du sucre, le mal ne peut que s'aggraver par la suite.

Les conditions qui favorisent cette fermentation mannitique du moût de raisin se rencontrent naturellement dans les pays chauds ; aussi est-ce dans les vins d'Algérie, d'Espagne et d'Italie qu'on a signalé tout d'abord l'altération dont il s'agit. Il a fallu les températures exceptionnelles des étés de 1892 et de 1893 pour que la mannite apparût également en quantité sensible dans les vins de France.

On peut réaliser par l'expérience la transformation simultanée du sucre réducteur en mannite et en alcool. Ainsi, en ensemençant en même temps du ferment mannitique et du *S. pastorianus* pur, dans du bouillon Liebig contenant 113 gr. 62 de sucre et 2 gr. 73 d'acidité par litre, nous avons obtenu en quelques jours, à la température de 35°, un liquide fermenté ne renfermant plus de sucre, et composé comme suit :

Alcool pur	6°,4	
Mannite	5 g.12	par litre
Acidité volatile	1,96	—
Acides fixes	4,04	—
Acidité totale	6,00	—

La fermentation alcoolique ne paraît donc pas gêner sensiblement la fermentation mannitique, si du moins la proportion d'alcool est peu élevée.

Il n'en est pas de même si la proportion d'alcool est plus considérable. En ensemençant, en effet, le même ferment dans des fioles de bouillon Liebig contenant des doses croissantes d'alcool, nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Alcool	Accroissement d'acidité par litre — Totale	Volatile	Sucre disparu par litre	Mannite formée par litre
	—	—	—	—	—
1	0	5gr89	3gr42	25 gr30	18 gr92
2	4,6 °/o	5,00	3,08	23,05	17,05
3	9,2	2,73	2,83	14,49	8,72
4	12,1	2,37	2,25	11,35	7,98
5	14,5	traces	néant	traces	traces

Le ferment se multiplie donc d'autant moins que la richesse alcoolique initiale est plus grande ; ici, où le liquide ne renfermait que 44 grammes de sucre et 1 gr. 73 d'acidité par litre, il a été complètement paralysé par 14 0/0 d alcool.

Il est certainement insensibilisé par une dose moins forte d'alcool dans une cuve de vendange, où l'acidité naturelle du moût, et sa richesse saccharine concourent à diminuer son activité.

Il en résulte que, pour éviter autant que possible dans la pratique la maladie des vins mannités, il faut favoriser tout d abord et exclusivement la fermentation alcoolique. Pour cela la température dans la cuve doit être abaissée, s'il est nécessaire, par une circulation d'eau froide ou par tout autre procédé, de manière qu'elle reste inférieure à 30°, pendant toute la durée de la fermentation.

Cette pratique, qui tend d'ailleurs à se généraliser en Algérie, a l'avantage de conserver à la levure de vin toute son activité et toute sa puissance, de donner du vin complètement fermenté et d'éloigner, avec le ferment mannitique, tous les autres genres de maladie.

Il reste à démontrer que, contrairement à l'opinion de certains auteurs, la maladie des vins mannités n'est pas la même que celle des vins tournés. Les différences sont, en effet, très nombreuses ; voici les principales :

1° Le ferment mannitique diffère par sa forme, la dimension et le mode de groupement de ses articles du ferment de la tourne, tel qu'il est représenté dans les *Etudes sur le vin* de M. Pasteur et dans la *Revue de Viticulture* du 30 décembre 1893 ;

2° Il ne se développe pas dans les vins non sucrés, où le ferment de la tourne se cultive facilement ;

3° Celui-ci, par contre, ne se développe pas dans les liquides sucrés naturels ou artificiels, qui conviennent parfaitement au premier ;

4° Les acides volatils produits pendant la fermentation mannitique pure sont constitués exclusivement, comme on l'a vu, par de l'acide acétique, tandis que dans les vins tournés, comme l'a montré M. Duclaux, ils sont formés par un mélange d'acide propionique et d'acide acétique ;

5° Tandis que la crème de tartre disparaît dans les vins tournés, au contraire elle n'est pas décomposée par le ferment de la mannite ; nous l'avons retrouvée intégralement dans les moûts de raisin et dans les liquides artificiellement tartarisés, même après plusieurs jours de fermentation.

D'ailleurs, si le liquide de culture, quoique tartarisé, ne renferme pas de sucre, le ferment mannitique ne s'y développe pas, pas plus que dans une simple dissolution de bouillon Liebig.

En résumé, la formation de la mannite dans les vins ne résulte pas d'une réaction purement chimique ; elle est le produit d'une fermentation spéciale, distincte de la tourne ; par conséquent, les vins mannités doivent être considérés comme des vins malades, au même titre que des vins piqués ou tournés. Mais, tandis que ces dernières maladies ne se développent qu'avec le temps, en barriques ou en bouteilles, l'altération mannitique, au contraire, se manifeste dans la cuve même et continue à s'accuser tant qu'il reste dans le vin du sucre à transformer. Les premières peuvent être prévenues par les soins donnés au vin et par la pasteurisation, celle-ci ne peut être évitée que par une surveillance attentive de la température dans la cuve de vendange.

Ainsi se trouve confirmée l'opinion généralement admise que les vins mannités sont des vins malades ; cette vérité a mis un certain temps à s'accréditer chez les œnologues, car la plupart d'entre eux ne voulaient voir dans la présence de la mannite dans les vins qu'un phénomène accidentel, local et presque toujours d'origine thermique.

Cette erreur a persisté d'autant plus longtemps que l'administration des Douanes, croyant que la mannite dans les vins algériens était un caractère propre à ces vins, et d'autre part, ayant ouï dire que certains viticulteurs algériens ajoutaient du vin de figue à leur vendange, avait interdit l'entrée en France des vins *mannités à plus de 8 grammes.*

Il est inutile d'insister sur ce point; nous espérons que les Douanes apprécieront désormais plus sainement les choses. Il est un fait malheureusement plus grave et beaucoup plus inquiétant, c'est la propagation de cette maladie dans les caves du Bordelais et du Midi ; bien avant les travaux de MM. Gayon et Dubourg, on avait réagi contre cette véritable infection et on avait cherché à stériliser les fûts, bacs, foudres, etc., soit à l'aide d'antiseptiques, soit à l'aide de la chaleur. Il semble que la stérilisation par la chaleur a donné des résultats satisfaisants, et vraisemblablement ce mode de stérilisation doit être préféré à celui produit par l'acide sulfureux.

Le travail si intéressant de MM. G. et D. ne nous a pas éclairé sur le point particulier, fort curieux, de la disparition rapide à un moment donné de la mannite dans les vins malades.

Nous avons eu occasion d'analyser des vins algériens contenant jusqu'à 28 gr. de mannite, et qui, en moins de un mois, n'en contenaient plus.

Cette mannite ne se serait-elle pas transformée? Ou décomposée par une nouvelle fermentation ?

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 Février. — Sur un théorème reliant la théorie de la synchronisation et celle des résonnances. Note de M. A Cornu.

— Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant. Note de M. H. Moissan.

L'auteur a essayé de dissoudre du carbone dans différents métaux ; on sait qu'il avait fait des essais avec le fer et l'argent dans des expériences antérieures déjà publiées. Il se servit tour à tour du bismuth, du plomb, et employa aussi de nouveau le fer. Les expériences faites avec le bismuth ne donnèrent pas de résultat. Avec le fer, il obtint du carbone noir et transparent, en très-faible quantité, et cela en refroidissant rapidement le culot contenant le carbone. Cette dernière condition aurait une influence capitale sur la formation du diamant. Cependant, on a obtenu presque toujours des cristaux contenant des *crapauds*. Pour refroidir rapidement la fonte liquide, M. Moissan a eu recours à la conductibilité, et pour cela il a jeté son métal fondu soit dans de l'étain en fusion, soit dans du plomb fondu. Ce dernier procédé a donné des diamants très limpides, mais portant des stries parallèles. Un de ces cristaux examiné par M. G. Bouchardat, professeur de minéralogie à l'Ecole de pharmacie, présentait la forme d'un trapézoèdre à douze faces. En somme, dans les conditions différentes où l'on s'est placé, on a pu obtenir une variété de carbone noir ou transparent, dont certains échantillons présentaient une apparence cristalline.

— Sur la pression intérieure dans les gaz, par M. O. H. Amagat.

Le travail intérieur étant représenté par $\pi = \left(\frac{Tdp}{dt} - p\right)dv$—T désignant la température absolue $\frac{dp}{dt}$ le rapport de la variation de la pression à la variation de la température par la pression dans la variation de volume, on obtient les résultats suivants.

Pour l'oxygène, les valeurs de π, quand le volume diminue, croissent, passant par un maximum, puis décroissent, d'une façon bien nette, quoique peu accentuée.

Pour l'azote et l'air, la décroissance après le maximum, est très notable, surtout pour l'air.

Enfin pour l'hydrogène, π continue à décroître après le maximum, jusqu'à devenir nul, après quoi, il prend des valeurs négatives rapidement croissantes. Le fait est certainement général, l'ensemble des résultats ne permet aucun doute à cet égard.

Pour les gaz simples étudiés (peut-être pour tous ceux formés sans condensation, acide carbonique, éthylène, le phénomène se produit dans des limites de pression d'autant moins élevées que le gaz est plus parfait. Ce qu'il y a de remarquable pour l'hydrogène, c'est que, au point de vue qui nous occupe, et sous le rapport de la perfection, il est en avance sur les autres gaz, et que, en particulier, les valeurs de π sont relativement petites. On peut s'expliquer le changement de signe de π, soit par un changement de signe des forces moléculaires, soit par la réaction des molécules comprimées les unes contre les autres, soit par les deux effets. Au moment où π s'annule, le volume pour l'hydrogène (0,00211 environ) est encore bien supérieur à la limite inférieure du iovolume répondant à la forme des isothermes ; ce volume caractéristique pour chaque gaz, doit évidemment entrer dans la relation $\varphi\,(ptv) = 0$. Enfin, au moment ou π est nul, la pression est comme dans les gaz parfaits, proportionnelle à la température depuis le zéro absolu.

— M. Aimé Girard est nommé Membre de la section d'Economie rurale en remplacement de feu M. Chambrelent, par 51 suffrages contre 4 attribués à M. Laboulbène, et 2 à M. Muntz.

— Sur l'époque de la pêche en Islande, par M. Jean Aicard.

En présence des nombreux naufrages que provoque le départ trop hâtif des pêcheurs d'Islande, M. Aicard demande s'il n'y aurait pas moyen de mettre un frein à cette concurrence terrible qui pousse les armateurs à faire partir leurs bateaux aux plus mauvaises époques de l'année, dans l'espoir d'un gain plus grand. Une loi promulguée en 1840 fixa les départs au 1er avril, mais depuis 1870, cette date a été délaissée,et on avance de plus en plus les départs, de telle sorte qu'aujourd hui ils ont lieu même en février, qui est l'époque des mauvais temps. C'est en conséquence une course à la mort, comme le dit très bien l'auteur, qu'impose une lutte à outrance entre les armateurs, aux malheureux pêcheurs, victimes de leurs patrons qui placent l'amour de l'argent bien au-dessus de celui des hommes.

Espérons que cette démarche, qui fait honneur à son auteur, ne restera pas sans effet, et que l'opinion pnblique ne sera pas obligée d'intervenir comme en 1840 pour arracher de nos législateurs une loi qui réglemente sérieusement le départ des pêcheurs d'Islande.

— M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie que les divers objets qui lui ont été légués par Frédéric Cuvier seront soumis à l'examen des sections de zoologie et de minéralogie réunies.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un mémoire de M. Maurice d'Ocagne « sur un abaque donnant la résolution des triangles sphériques dans tous les cas possibles. »

— M. E. Maumené prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la section d'économie rurale. On se demande quels sont les travaux relatifs à cette branche de la science économique qu'a bien pu faire M. Maumené. Espère-t-il que sa prétendue théorie des phénomènes chimiques, basée sur une équation fausse, est suffisante pour lui ouvrir les portes de l'Académie. Ce serait aller un peu loin.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner) pendant le second semestre de 1893. Note de M. J. Guillaume.

— Sur des congruences et sur le problème de Ribaucour. Note de M. E. Cosserat.

— Sur une propriété caractéristique de l'élément linéaire des surfaces spirales. Note de M. Alphonse Démoulin.

— Sur quelques points de la théorie des fonctions. Note de M. Emile Borel.

— Sur un théorème relatif aux fonctions harmoniques de plusieurs variables réelles. Note de M. G. D. d'Arone.

— Recherches sur le mode de combustion des explosifs balistiques. Note de M. Paul Vieille.

Dans cette note préliminaire, M. Vieille dit qu'il s'est proposé de reprendre, suivant la méthode de Piobert, l'étude de l'influence qu'exercent les divers éléments de la fabrication des poudres sur leur mode de combustion, mais en opérant non pas à l'air libre, mais sous des pressions comparables à celles qui sont réalisées dans les bouches à feu. A cet effet, il étudiera la loi de développement des pressions produites par la combustion des explosifs,dans une éprouvette close et résistante. Les résultats obtenus seront consignés dans une prochaine note.

— Sur la conductibilité des substances conductrices discontinues. Note de M. Ed. Branly.

— Sur la fusibilité des mélanges salins isomorphes. Note de M. H. Le Chatelier.

La détermination des températures de cristallisation des mélanges salins isomorphes fait seule l'objet de cette note. Quant aux conclusions à tirer de ces expériences, elles seront transmises plus tard, après avoir opéré non plus sur des mélanges binaires, mais sur des mélanges ternaires et quaternaires, c'est-à-dire de trois et quatre sels isomorphes.

— Sur l'assimilation de l'azote gazeux de l'atmosphère par les microbes. Note de M. S. Winogradsky.

Pour isoler le bacille qu'on croyait être l'agent de fixation de l'azote gazeux, on a eu recours, après plusieurs insuccès,à des procédés de culture anaérobie. Ce mode d'expérimentation a été suggéré par les deux considérations suivantes: 1° que le bacille est un ferment butyrique assez typique; et 2°, que dans les conditions de culture impure, l'association à des microbes aerobies pouvait le préserver de l'oxygène de l'air. La culture a eu lieu dans le vide, en tubes scellés à la lampe, avec des tranches de carotte comme milieu solide. Ensemencé à l'état de pureté dans un liquide sucré, exposé à l'air en couche mince, le bacille a refusé de croître ; il ne s'est développé que par mélange avec deux autres bacilles, qui l'accompagnaient toujours dans les milieux de cultures employés pour son épuration, ou même avec quelques *Mucédinées* vulgaires.

Ce bacille fait fermenter le glucose à l'abri de l'air, à condition d'ajouter un peu d'azote ammoniacal. Pour obtenir une fixation d'azote gazeux, il faut opérer sur un liquide sucré exempt d'azote condensé,et en présence d'une atmosphère d'azote pur. Avec le glucose,il donne de l'acide butyrique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique,et de l'hydrogène. Les gaz de fermentation sont très riches en hydrogène.

D'après l'auteur, la fixation de l'azote aurait lieu à l'état d'ammoniaque. Nous ne voulons pas discuter les expériences de M. Winogradsky, mais certes tout autre bacille que le sien peut bien amener la fixation de l'azote. Expliquons-nous; prenons un bacille qui donne lieu à une fermentation par réduction (cette propriété appartiendrait surtout aux anaérobies), l'hydrogène naissant qui se produit agissant sur l'azote de l'air, donne lieu à la formation d'ammoniaque ou de ses dérivés, amines, etc. Donc, pour nous, tout bacille réducteur doit, en présence de l'azote, provoquer la formation d'ammoniaque. Du reste, toute oxydation lente aux dépens des éléments de l'eau, en présence d'azote, donne naissance à de l'ammoniaque, par exemple, la formation de la rouille qui est toujours accompagnée d'ammoniaque. En outre, le ferment anaérobie n'existe pas au sens strict du mot. Car,certains ferments comme les aérobies peuvent assimiler directement l'oxygène libre,et le céder ensuite pour oxyder les corps au milieu desquels ils visent ; d'autres ne jouissant pas de cette propriété, sont obligés de l'emprunter à divers composés qui le leur cèdent. Ce phénomène est analogue à celui qui se passe chez l'homme, pour l'assimilation de l'azote, qu'il est obligé d'emprunter aux plantes et aux animaux pour pouvoir l'absorber. De plus, il peut se passer pour certains ferments anaérobies, qui ne peuvent vivre par eux même au sein d'une atmosphère d'oxygène, et qui ont besoin de la présence d'autres êtres pour pouvoir se développer, un phénomène du même genre que celui qui se passe chez les poissons et les animaux à respiration branchiale, animaux qui ne peuvent absorber que l'oxygène dissous et meurent dans l'oxygène libre.

— Sur la propriété antitoxique du sang des animaux vaccinés contre le venin de vipère. Note de MM. C. Phisalix et G. Bertrand.

Le venin de vipère chauffé, comme il a été démontré dans une précédente communication, jouit de propriétés vaccinantes, et l'*échidno-vaccin* provoque dans le sang la formation d'une substance antitoxique.

— Recherches sur l'anatomie et le développement de l'armure génitale femelle des insectes Lepidoptères. Note de M. A. Peyrouteau.

— Observations sur l'hypermétamorphose ou hypaodie chez les cantharidiens. La phase dite pseudo-chrysalide, considérée comme phénomène d'enkystement. Note de M. Kunckel d'Herculais.

Il résulte de cette note que la pseudo-chrysalide observée chez les insectes vésicants ne présente pas une nymphe, mais une larve enkeptée. A l'instar de certains Protozoaires, les Grégarines par exemple, beaucoup d'infusoires flagellés ou ciliés des vers hématodes ou trématodes, elles présenteraient une phase d'enkystement et la prétendue hypermétamorphose ne serait due qu'à ce phénomène et non pas une double métamorphose comme l'indique le nom. Aussi pour indiquer cette sorte d'état léthargique de la larve des cantharidiens, l'auteur propose-t-il le nom d'*hypnothèque* au lieu de celui de pseudo-chrysalide et celui d'*hypnodie* en remplacement du terme hyperméamosphose.

— Glandes salivaires des hyménoptères de la famille des Crabronidées. Note de M. Bordas.

— Sur quelques parasites des Lepidodendrons du Culm. Note de M B. Renault.

Si l'on examine les radicelles du *Lepidodendron rhodummense* recueilli à Combies (Loire), et celles du *Lepidodendron Esnosense* trouvé dans les magmas silicifiés d'Esnost, près d'Autun, on trouve des œufs d'arthropodes. C'est dans l'assise libérienne et la couche parenchymateuse, quelquefois dans le tissu de cette dernière, que sont logés les œufs en question. L'examen microscopique et histologique de ces œufs, permet de supposer qu'ils proviennent d'hydrachnides,ou d'insectes aquatiques. La présence de conduits et de galeries creusées dans le parenchyme de la racine et dans les tissus des plantes voisines, prouve qu'ils ont été déposés dans l'assise libérienne par l'animal muni de mandibules, de tarière ou d'oviscapte. En attendant que des recherches ultérieures permettent d'obtenir des renseignements plus complets sur ces œufs, l'auteur propose de les dénommer *Arthroon Rochei*.

— Observations sur la constitution de la roche-mère du platine. Note de M. Stanislas Meunier.

L'auteur rappelle dans cette note, que ses observations sur la forme du platine dans la roche-mère,publiées antérieurement,sont confirmées par celles de M. Inostranzeff. Il avait montré l'identité d'allure entre le platine terrestre et les grenailles météoritiques, identité qui ne peut être attribuée qu'aux mêmes conditions de formation. Pour lui, en se basant sur des recherches expérimentales, il faut écarter de plus en plus l'intervention des phénomènes de fusion dans la genèse de la très grande majorité des roches météoritiques. Cette manière de voir s'étend à l'histoire des fers météoriques eux-mêmes. On s'accorde généralement aujourd'hui, pour repousser l'idée que ces roches métalliques peuvent dériver d'un procédé de fusion ignée. C'est ainsi qu'à la suite des expériences auxquelles a donné lieu la découverte du diamant dans le fer de Cânon-Diablo, M. Friedel et M. Daubrée ont exprimé d'une manière formelle leur opinion à ce sujet. Cette conclusion intéresse directement, comme on vient de le voir, la géogénie des masses fondamentales terrestres.

Ces considérations sont très importantes, au point de vue de la synthèse du diamant, car si la roche météorique de Cânon-Diablo n'est pas d'origine ignée, on ne peut attribuer la formation du diamant que l'on y a rencontré à la fusion de ce corps dans le fer qui l'aurait abandonné après un refroidissement plus ou moins brusque, il faut admettre une autre genèse, et certes celle qu'invoque M. Rousseau, à la suite de ses recherches sur la décomposition des carbures métalliques (acétylure de calcium) serait plus d'accord avec les faits, que celle reposant sur la fusion. Sans vouloir nous prononcer sur les résultats que peuvent donner les recherches faites sur la dissolution du charbon dans un métal, puisque la question est loin d'être élucidée, nous pouvons, d'après les conclusions précédentes, admettre que la production du diamant par fusion donnera lieu à bien des mécomptes. Du reste, le diamant provenant de roches métaozoïques, telles que les itacolumites qui appartiennent au cambrien,ou les mélaphyres,les diorites, les ophites, les roches magnésiennes, les porphyres, etc., toutes roches éruptives, il semble plus rationnel de considérer ce corps comme formé par double décomposition, ou par dissociation de ses combinaisons, comme l'admettaient Favre et Deville, ou qu'il provient des émanations d'hydrocarbure qui auraient subi une combustion plus ou moins lente, ainsi que le pense M. de Chancourtois. L'hypothèse qui a servi de base aux expériences de M. Rousseau, quoique différente de celle de M. de Chantourtois, présente cependant, quant au point de départ (carbure métallique) quelques analogies remarquables avec elle.

— Sur un gisement d'apophyllite des environs de Collo (Algérie). Note de L. Gentil.

— Eruption du volcan de Calbuco. Note de M. A. F. Noguès.

On a observé des éruptions fréquentes de cendres à structure cristalline, dénommées émissions de gaz et de vapeurs, qui ont amené des épanchements d'eau boueuse, et des perturbations atmosphériques.

— Remarques sur les tremblements de terre subis par l'île de Zante, pendant l'année 1893. Note de M. A. Issel.

Les phénomènes qui se produisent le plus souvent pendant les périodes d'activité seismique dans l'île de Zante, ce sont les secousses normales, les vibrations et les explosions. Ils s'expliquent facilement, si l'on suppose que les eaux superficielles pénètrent dans les cavités intérieures où règne une température elevée due aux degrés géothermiques,et se vaporisant dans des conditions spéciales. C'est en somme la théorie soutenue par M. Charles Sainte-Claire Deville, et qui donne assez bien l'explication des phénomènes qui seraient dus, soit à la formation d'une grande quantité de vapeur, soit à des phénomènes de calefaction ou de vaporisation totale.

— M. Léopold Hugo adresse une note « Sur un calcul relatif à l'éclat des sept principales étoiles de la Grande-Ourse ».

Séance du 19 février. — Sur les équations linéaires du second ordre renfermant un paramètre arbitraire. Note de M. E. Picard.

— Sur un développement en séries que l'on rencontre dans la théorie de la propagation de la chaleur.

— La fièvre typhoïde à Paris, période décennale de décroissance de 1884 à 1893 ; ses exacerbations automno-hivernales. Note de M. de Pietra Santa.

Pendant la période décennale de 1884-1893, pour une population moyenne de 2,404,520 habitants, le taux de léthalité générale est descendu progressivement de 24,41 pour 1,000 habitants, à 22,42 pour 1,000, ce qui représente un gain sur la mort de 3,23 pour 1,000 habitants, 8125 personnes pour la période.

Le taux de léthalité par décés zymotiques a été de 2,45 pour 1000 à 1,84, autrement dit de 11,82 pour 100 décès pour toutes causes à 8,22 pour 100.

Le taux de léthalité par décès de fièvre typhoïde est descendu de 3,62 pour 100 décès généraux à 1,67 pour 100, soit de 1883 à 1893, une différence de 2,55 pour 100 décès généraux.

Ces heureux résultats doivent être attribués pour la plus grande partie aux progrès de la salubrité et de l'hygiène publique ; toutefois, il faut reconnaître que, partout et toujours, la fièvre typhoïde, maladie essentiellement endémique, est soumise à des exacerbations dites automno-hivernales (comme la phtisie qui fait le plus de victimes à la chute des feuille), en relation directe avec des conditions atmosphériques saisonnières qui engendrent les constitutions médicales régnantes. La fièvre typhoïde semble ne pas pouvoir être rattachée à une étiologie simple et unique (Théorie fécale, hydrique, météorologique de l'auto-infection, etc.). Un certain nombre de facteurs morbigènes concourent à sa production, et les principaux sont incontestablement : l'encombrement, la souillure et la malpropreté sous toutes leurs formes, l'usage des eaux impures et contaminées, les conditions professionnelles spéciales, l'auto-infection, et enfin les constitutions médicales régnantes.

Cette note, certes, est très intéressante : cependant, pour qu'elle pût conduire à une conclusion sérieuse, il faudrait être certain de la sincérité des statistiques. Or, on sait combien ces dernières sont peu fidèles et élastiques. Du reste, il faut avouer que l'auteur n'a pas semblé bien savoir ce qu'il voulait dire ; qu'est-ce qu'il entend par les constitutions médicales régnantes ?

— M. J. Poujol adresse un mémoire intitulé « Ville de Grasse, statistique médicale ». Encore un statisticien.

— M. Georges adresse deux échantillons de conserves de viande de bœuf préparées par le procédé qu'il a récemment indiqué.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Un volume sur l'astronomie contenant les observations astronomiques faites à l'Observatoire de Berlin ; observations de la zone d'étoiles comprise entre le 20 et 25 degré de déclinaison nord, par le Dr E. Becker, publié par le Dr W. Fœrster, deuxième partie (en allemand) ; 2° Un volume intitulé « Atlas descriptif des Eucalyptus d'Australie et des îles environnantes, par le baron Ferd. von Mülle (en anglais).

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte que viennent d'éprouver les Sciences mathématiques dans la personne de M. Eugène Catalan, décédé à Liège, le 14 février 1894.

Encore une illustre victime du 2 Décembre 1852, auquel il refusa le serment et auquel le monde officiel mathématicien se garda bien de penser pendant ces 24 années de République.

La Belgique a bien mérité en ouvrant les portes de ses Facultés et de son Académie des Sciences à cet illustre mathématicien, qui ne pouvant plus vivre en France de l'Enseignement libre, se réfugia sur une terre plus hospitalière.

Un des grands prix de mathématiques pour lequel Catalan avait envoyé un Mémoire anonyme ne fut pas décerné parce que l'on avait reconnu par la difficulté du sujet magistralement traité, qu'il devait en être l'auteur.

En présence du nouveau mauvais vouloir de ses anciens rivaux de l'Institut, Catalan vieilli, découragé, prit définitivement le chemin de l'exil.

— M. E. Maumené prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de Chimie, par le décès de M. Frémy.

— M. L. Weineck, directeur de l'Observatoire royal impérial de Prague, adresse à l'Académie des photographies agrandies de quelques-uns des plus grands cirques de la Lune.

— Observations de la nouvelle planète AV (Courty 1894 — février 11) faites à l'Observatoire de Paris. (Equatorial de la tour de l'Ouest, par M. G. Bigourdan).

— Résultats des observations solaires faites à l'Observatoire royal du Collège roumain, pendant le quatrième trimestre 1893. Lettre de M. Tacchini.

— Sur les tétraèdes conjugués par rapport à une quadrique, et dont les arêtes sont tangentes à une autre quadrique. Note de M. H. Vogt.

— Sur une dégénérescence du groupe projectif général. Note de M. F. Engel.

— Sur le mouvement de deux points liés par un ressort. Note de M. Lecornu.

— Sur un système de deux pendules reliés par un fil élastique. Note de M. Lucien de la Rive.

L'auteur a trouvé qu'en reliant les masses de deux pendules de même longueur par un fil de caoutchouc de petite section restant constamment tendu, on obtient une alternance assez inattendue et très régulièrement périodique de l'amplitude oscillatoire d'un pendule à l'autre.

— Nouvelle méthode simplifiée pour le calcul des courants alternatifs polyphasés. Note de M. Blondel.

— L'objectif aplanétique symétrique. Note de M. Ch. V. Zenger.

L'auteur a essayé d'imiter la structure optique de l'œil en faisant usage de deux crowns les moins réfringents et dispersifs de verre phosphaté plus réfringent et moins dispersif que le crown boraté. Les deux lentilles sont : la première plan-convexe, et l'autre plan-concave donnant à peu près le minimum d'aberration sphérique.

— Sur la température des hautes régions de l'atmosphère. Note de MM. Gustave Hermite et Georges Besançon.

Cette note a pour but de rectifier certaines allégations de M. Angot au sujet d'une communication que MM. Hermite et Besançon avaient faite à propos d'une ascension en ballon, au cours de laquelle ils avaient déterminé la température de hautes régions de l'atmosphère (11,000 à 12,000 mètres.)

— Sur la force électromotrice minima nécessaire à l'électrolyse. Note de Max. Le Blanc.

L'auteur rappelle qu'il avait déjà trouvé et vérifié expérimentalement les résultats donnés par M. Nourrisson sur la force électromotrice minima nécessaire à l'électrolyse d'un sel alcalin dissous.

— Sur la fusibilité des mélanges isomorphes de quelques carbonates doubles. Note de M. H. Lechatelier.

Les expériences entreprises pour déterminer la fusibilité des mélanges isomorphes de quelques carbonates, conduisent à des résultats qui, représentés graphiquement, donnent des courbes et des surfaces absolument continues sans aucun point anguleux et qui est la caractéristique des mélanges isomorphes.

— Sur la transformation allotropique du fer sous l'influence de la chaleur. Note de M. Charpy.

— La transformation allotropique du fer se produit spontanément à une température suffisamment élevée; elle peut être maintenue par un refroidissement brusque, et intervient par suite dans le phénomène de la trempe. Cette vérité est connue depuis longtemps; nul n'ignore que la trempe modifie l'état moléculaire du fer. La transformation s'effectue d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les forgerons savent très bien que si le fer ou l'acier est chauffé à une température trop basse, il présente des phénomènes tels qu'il se trempe ou qu'il se forge mal, et lorsqu'on le chauffe trop, il se soude mal et casse sous le marteau.

— Constitution de l'orcine. Note de M. de Forcrand.

— Les déterminations calorimétriques montrent que dans l'orcine les fonctions ne se font pas en ortho ni en méta, mais en para comme dans la résorcine, ce qui confirme les hypothèses faites jusqu'ici sur la constitution de ce corps.

— Sur les éthylphénols. Note de M. A. Behal et E. Choay.

La méthode employée pour préparer ces dérivés phénoliques consiste à partir des dérivés amidodiazoïques. L'éthylbenzène qui a servi a été obtenu au moyen du chlorure d'aluminium par la méthode de Friedel et Crafts; ce carbure est nitré puis le dérivé nitré est réduit; l'amine obtenue est acétylée, puis on enlève le radical acétyle par HCl. Enfin, on diazote l'amine et on décompose le diazo en liqueur sulfurique; de cette manière on obtient le phénol substitué correspondant.

Le paraéthylphénol ainsi obtenu fond à 45-46°, il bout à 215-216° et correspond à l'α-éthyphénol de Beilstein et Kuhlberg, et non au para-éthylphénol avec le chlorure de benzoyle, et donne un éther benzylique qui distille à 328°, fusible à 59-60°.

L'ortho-éthylphénol transformé en benzoate, puis régénéré, fond à 39°, et bout à 202-203°. Son benzoate distille à 314°. Pour préparer le dérivé méta, on part du dérivé acetylé de la para-éthylphénylamine, dont on enlève le groupe amidé au moyen du nitrite d'amyle en solution sulfurique en présence de l'alcool absolu. Le méta-dérivé obtenu est transformé en amine par réduction de son dérivé nitré pur, on prépare le phénol en passant par le diazo dérivé. Le phénol ainsi obtenu bout à 214°, cristallise dans le chlorure de méthyle, et fond vers — 4°.

— Sur la multirotation des sucres. Note de M. P. Th. Muller. Si l'on désigne par x la masse d'un sucre en solution et par y la masse au temps θ (x se rapportant à une masse instable qui se transforme en la masse stable y), par α, l'angle de rotation au temps θ, α_n l'angle final, x_0 la quantité transformée ou temps θ_0 correspondant à une rotation α_0, on arrive à l'égalité

$$C = \frac{1}{\theta - \theta_0} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_n}{\alpha_0 - \alpha_n}$$

C'est donc une constante comme le prouve l'expérience.

En conséquence la réaction corrélative de la multirotation des sucres fait partie des réactions dites du *premier ordre*; elle est régie par la loi des masses actives. La constante C, à une température donnée, mesure la marche du phénomène. On peut remarquer que dans les pentoses la vitesse de transformation est notablement plus grande que chez les autres sucres hexa et polysaccharides.

— Sur les affinités réciproques des myxosporidies. Note de M. Thélohan.

— Recherches sur la structure des mucorinées. Note de MM. P. A. Dangeard et Maurice Léger.

— Sur le rôle du *Plantago alpina* dans les pâturages de montagne. Note de M. E. Gunier.

L'auteur a constaté que la présence du *Plantago alpina* dans les parties élevées des Alpes et Pyrénées, indique la qualité des pâturages, laquelle semble être en raison de l'abondance de cette plante. Ce végétal manque absolument dans les sols plus ou moins marécageux ou tourbeux, où le tapis herbacé est formé par des paricinées ou des joncées : il fait défaut aussi dans les pâturages envahis par les *bruyères*, la *calluna bruyère*, les *fougères* et notamment l'*aquilicée*. Cette plante fuit en somme les sols à terreau acide, et ne se trouve que sur les sols suffisamment perméables et égouttés, munis d'un terreau doux bien décomposé. Ces sols conviennent aussi le mieux, il faut le dire, aux meilleures plantes fourragères des diverses familles. Le *Plantago alpina* vient aussi bien sur les terrains primitifs et les schistes ou les grès de diverses origines que sur les calcaires durs et peu décomposables; il apparaît vers 1,200 mètres d'altitude et s'élève à 2,500 mètres et même au-delà. Dans les Alpes et l'Isère, les pâtres connaissent le *Plantago alpina*, et attribuent la qualité des pâturages qui en sont pourvus aux vertus nutritives de cette plante qui donne aux vaches, affirment-ils, un lait crémeux favorable à l'engraissement des moutons.

Séance du 26 février. — M. le Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes adresse ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Aimé Girard pour remplir dans la section d'Économie rurale la place devenue vacante par suite du décès de M. Chambrelent. Il est donné lecture du décret, et M. Aimé Girard prend place parmi ses confrères.

— Notice sur les travaux de Jean-Louis-Armand de Quatrefages de Bréau, par M. Ed. Perrier.

Jean-Louis-Armand de Quatrefages de Bréau naquit le 10 février 1810, à Bertezenne au pied de l'Aigoual, un des plus hauts sommets des Cévennes, non loin de la petite ville de Vallerangue qui a donné également à l'Académie des Sciences le général Perrier. Il fit de brillantes études au collège

de Tournon, et au moment de les terminer, il suivit à Strasbourg un de ses maîtres, Sornin, qui venait d'y être nommé professeur d'astronomie. C'est là qu'il prit tous ses grades, et que sous l'influence de son maître, il conquit le doctorat ès-sciences mathématiques avec deux thèses : l'une *sur la théorie d'un coup de canon* (1829), l'autre, *sur le mouvement des aérolithes considérés comme des masses disséminées dans l'espace par l'impulsion des volcans de la lune* (1830). Deux ans plus tard, il était reçu docteur en médecine, et allait pratiquer à Toulouse où il transportait l'opération de la lithotritie. Un moment il suppléa dans la chaire de Chimie de la Faculté des Sciences le professeur Boisgiraud (1835). Mais son premier Mémoire d'*Histoire naturelle sur l'embryogénie des Planorbes et des Lymnées* date de l'année précédente et fut suivi d'un autre travail *Sur la vie interbranchiale des Anodontes.* Ces recherches le firent désigner pour occuper à titre de chargé de cours la chaire de zoologie de la Faculté. Bientôt cependant, il se décida à venir habiter Paris, où il devint rapidement docteur ès-siences naturelles ; sa thèse *Sur les caractères zoologiques des Rongeurs et sur leur dentition en particulier*, et un Mémoire sur les Rongeurs fossiles sont les seuls travaux qu'il ait publiés sur l'histoire naturelle des animaux supérieurs. Sur les conseils de M. Henri Milne-Edwards, il se consacra presque exclusivement, dès 1841, à l'étude des invertébrés marins, et visita pour les étudier sur place, un grand nombre de localités de nos côtes. Il a raconté ces voyages dans un livre qui a passionné les jeunes savants : *Les souvenirs d'un naturaliste* (1854).

En abordant ces recherches, M. de Quatrefages se proposait surtout de déterminer comment, dans chaque embranchement du règne animal, l'organisme se simplifiait ou se dégradait peu à peu, et quelles étaient les lois de cette simplification. Il découvrit d'abord dans les Rayonnés une nouvelle anémone de mer fouisseuse et transparente comme du cristal, l'*Edwardsia*, devenue le type d'un sous-ordre des Coralliaires, et résultant d'une sorte d'arrêt de développement des anémones de mer normales. Dans la même campagne, M. de Quatrefages découvrait l'*Eleuthérie dichotone* qui est une méduse marcheuse produite par des polypes hydraires du genre *Clavatella*. Nous ne suivrons pas le biographe dans tous les details rappelant la féconde et longue carrière scientifique de l'illustre naturaliste, car il nous faudrait passer en revue toute l'histoire naturelle des invertébres, depuis l'*Amphioxus* qui est le terme de passage entre ces derniers et les vertébres, dont les Tuniciers seraient peut-être une forme ancestrale (comme pourvus d'une notcorde chez l'embryon), jusqu'aux plus dégradés des Cœlentérés. Nous rappellerons seulement que M. de Quatrefages, à la suite de ses recherches sur les *Physalies*, comparait l'organisation de ces Cœlentérés aux grandes méduses, et que cette idée servit de base à Hœckel pour sa *Médusum-Théorie*; de même, par ses études sur les mollusques nudibranches, il émet l'opinion qu'il sera difficile de séparer ces Invertébres des Planaires ; plus tard, un naturaliste allemand, Von Jering reprit cette idée de lier les Mollusques nudibranches aux Planaires. De plus, ce savant fut le précurseur de cette théorie qui considère les lacunes, les sinus, chez les Echinodermes, les Arthropodes et les Mollusques, le système vasculaire et le système lymphatique, comme des modifications du *cœlome* (cavite générale des Invertébrés), occasionnées par des adaptations secondaires. Là ne se sont pas bornees les recherches de M. de Quatrefages; il s'appliqua à retirer des résultats pratiques des découvertes scientifiques qu'il avait faites ; il s'occupa aussi de la fecondation artificielle des huîtres, de l'élevage des sangsues, de la destruction des Tarets, des moyens de combattre les épidémies des vers à soie.

Quant aux conséquences philosophiques qu'il devait tirer de ces travaux, les plus importantes furent, d'une part de relier entre eux successivement tous les embranchements de Cuvier, et d'autre part, d'apporter des matériaux à l'etude des phénomènes de la génération, et des faits sur lesquels peut s'appuyer la doctrine de l'espèce.

De Quatrefages ne chercha pas dans son livre *les Métamorphoses des hommes et des animaux* à donner une *explication* des phénomènes de la génération, et du développement embryogénique, mais simplement à déterminer *un plan unique* auquel tous ces phénomènes puissent être ramenés, et la *fin commune* vers laquelle ils tendent malgré leur apparence variee. D'après lui, ces phénomènes peuvent être rattachés à un même phénomène initial, *l'accroissement du corps*, et les différents modes de génération convergent vers une même *fin*, la *conservation de l'espèce*.

(Comme on le voit, c'est le principe des causes finales si battu en brèche que l'illustre naturaliste défendait avec toute l'autorité de ses découvertes. Qu'il nous soit permis de considérer que les raisons qu'il donne pour démontrer les variations des phénomènes de la génération ne sont certes pas des plus probantes ; car bien des espèces ont disparu et disparaissent, et la grosseur et le nombre des œufs ne sont pas des preuves suffisantes. Un œuf d'oiseau est bien plus gros qu'un œuf humain et le nombre des ovules d'un ovaire humain est considérablement grand, puisque d'après Sappey, il existerait 400.000 follicules de Graaf chez l'enfant du sexe féminin de deux à trois ans et leur nombre diminue avec l'âge, et Henlé n'en aurait compté que 36.000 chez une jeune femme de 18 ans, c'est-à-dire vers l'époque où la femme a atteint toute sa puberté. Cet exemple prouve que la conservation de l'espèce ne saurait être assurée par les différences de génération.)

Enfin M. de Quatrefages appelé en 1852 à la chaire d'anthropologie au Museum, l'année même où il fut nommé membre de l'Académie des Sciences, dirigea ses recherches d'un autre côté, et s'occupa surtout du problème de l'espèce. Absolument partisan de la *fixité des espèces*, et dominé par cette idée que l'homme est un être à part dans la création, il le considéra comme constituant un Règne particulier, le *règne humain*, à côté des règnes végétaux et animaux. Et cela parce qu'il fait de la religiosité, c'est-à-dire, d'après lui, du besoin qu'à l'homme de remonter aux causes, en un mot, la *raison* un caractère particulier n'appartenant qu'à l'homme. Cependant il ne se refuse pas à admettre qu'un homme tertiaire ait pu exister, et adversaire déclaré de toutes les doctrines transformistes, il les combat avec énergie, et il se contente d'avouer notre ignorance au sujet de l'origine des espèces, laissant ainsi la porte ouverte aux decouvertes futures.

— Sur l'équation des vibrations d'une membrane. Note de M. H. Poincaré.

— Sur un moyen d'obtenir un mouvement circulaire uniforme, au moyen de deux mouvements vibratoires, par M. Marcel Desprez.

Cette note qui ne nous apprend pas grand chose est une simple paraphrase de la note présentée précédemment à l'Académie par M. Lecornu.

— Observations de la nouvelle planète AV (Courtey-1894 Février) faites à l'Observatoire de Paris par MM. O Callendreau et G. Bigourdan.

— M. G Korneik a adressé de Kempen (Posnanie) un Mémoire contenant une démonstration du théorême de Fermat.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que le CXVI des *Comptes Rendus* est en distribution au Secrétariat.

— M. l'Inspecteur Général de la Navigation adresse les états des crues et diminutions de la Seine observées chaque jour au Pont-Royal et au Pont de la Tournelle pendant l'année 1893.

— Sur l'application de la méthode des approximations successives aux équations différentielles ordinaires du premier ordre. Note de M. Ernest Lindelof.

— Observations sur la Communication précédente par M. E. Picard.

— Méthode de combustion des explosifs balistiques usuels. Note de M. P. Vieille.

Les matières explosives utilisées dans les explosions balistiques se présentent sous la forme de grains ou de masses compactes dont les dimensions varient dans de larges limites, suivant le type de l'explosif, et suivant l'arme à laquelle il est destiné. Le mode de combustion le plus simple est celui dans lequel la combustion se propage par des surfaces parallèles aux surfaces primitives du grain; dans ce cas, en effet, la quantité de matière brûlée à chaque instant peut s'exprimer en fonction des dimensions primitives du grain et de la vitesse élémentaire de combustion normale supposée connue. Inversement si, dans une transformation quelconque, la quantité de matière brûlée est connue en fonction des mêmes variables, et cette donnée jointe à la force de la substance évaluée, soit théoriquement, soit par la mesure des pressions en vase clos, définit complètement l'explosif au point de vue balistique. L'enregistrement de la loi de développement des pressions, produites en vase clos par la combustion d'un explosif, permet d'obtenir la loi des quantités brûlées dans des conditions particulièrement simples, parce que, dans ce cas, la pression ne dépend à chaque instant que de la fraction x de la charge brûlée. La loi d'Abel et de Clausius $P = \frac{f\,\Delta}{1-\alpha\Delta}$ se transforme en effet, lorsqu'on y remplace Δ, densité moyenne des produits de la combustion, par sa valeur en fonction de x, dans l'expression

$$x = \frac{1}{1 + \frac{\frac{1+\alpha\Delta_0}{1-\Delta_0}}{\delta} \quad \frac{P_0 - P}{P}}$$

où P_0 représente la pression maximum finale et Δ_0 la densité moyenne des produits correspondants à l'entière combustion de la charge, P_0 la pression à un instant quelconque, α le covolume et δ la densité de l'explosif. Le tracé fournissant P en fonction du temps, x et, par suite, la vitesse élémentaire, peuvent être exprimés au moyen de l'une ou l'autre de ces variables.

L'application de cette méthode est subordonnée à la vérification de l'exactitude de l'hypothèse concernant le mode de combustion par surfaces parallèles qui lui sert de base.

Cette vérification s'obtient en comparant les lois de combustion en vase clos de charges égales formées de grains géométriquement semblables découpés à la scie dans une matière explosive. On démontre en effet que, si une matière explosive brûle même par surfaces parallèles, les charges ainsi constituées donnent en vase clos des lois de développement des pressions en fonctions du temps, qui ne diffèrent que par l'échelle des temps, qui est réduite dans le rapport de similitude. Il en résulte qu'en particulier les rapports des durées totales de combustion, de même que les rapports inverses des tangentes aux points où les pressions sont les mêmes, sont égaux aux rapports de similitude. Tel est le criterium appliqué tout d'abord au mode de combustion des poudres usuelles sous les pressions de plusieurs milliers d'atmosphères qui sont les pressions normales du fonctionnement balistique.

Ces poudres se divisent en deux catégories : la première se compose des poudres noires ou brunes de l'ancien armement, formées d'un mélange de salpètre, soufre et charbon moulé sous forme de grains parallélipipédiques ou prismatiques à canal central, dont les côtés atteignent 3 centimètres à 4 centimètres pour les poudres destinées aux canons de gros calibre; la deuxième catégorie comprend les poudres colloïdales introduites dans les armements européens postérieurement à l'année 1884; ces poudres constituées en tout ou en partie par du coton poudre gélatiné par des dissolvants appropriés, se présentent sous la forme de filaments ou de lanières dont une dimension au moins présente toujours une valeur très faible par rapport aux dimensions des poudres noires qu'elles remplacent au point de vue balistique.

Il résulte des nombres fournis par les nombreuses expériences comparatives qui ont été effectuées, que les poudres noires ou brunes de l'ancien armement, utilisées tant en France qu'à l'étranger, sont loin de présenter, même approximativement, la combustion par surfaces parallèles; les rapports des durées totales de combustion ou des tangentes aux points des tracés où la pression est la même, restent constamment très voisins de l'unité, alors que le rapport de similitude des grains comparés s'élève à 3 centimètres. Les tracés obtenus dans chaque couple d'expériences sont sensiblement superposables, et montrent que ces poudres se désagrègent sous l'influence de pressions

très-faibles, en éléments dont les dimensions sont sans rapport susceptible d'être évalué à *priori* avec les dimensions primitives du grain. Quant aux poudres colloïdales, des expériences analogues montrent qu'elles satisfont avec une grande exactitude au critérium de la combustion par surfaces parallèles, et l'on peut dire que ce sont les premières matières fonctionnant suivant ce mode qui aient été introduites dans les approvisionnements de guerre.

Ces résultats n'ont rien de surprenant, si l'on considère la constitution intime de ces deux catégories de poudre ; dans la première, les différents éléments y entrent à l'état non homogène et sous forme de grains plus ou moins ténus ; de là le manque de cohésion du produit, et une sorte de constitution granuleuse. Dans les poudres colloïdales, les éléments constitutifs forment un tout homogène, de telle sorte que si on divise la masse qui les compose, en parties infiniment petites, chacune de ces parties est identique, et par suite la combustion doit se produire d'une manière uniforme ; de là le phénomène de la combustion en surfaces parallèles. Peut-être serait-il possible d'arriver avec les poudres noires à un résultat presque identique, en faisant subir une fusion dans le vide au mélange,ce qui constituerait une masse à peu près homogène. Cet essai pourrait être tenté, et peut-être arriverait-on de cette manière à obtenir des poudres à combustion uniforme et régulière. Peut-être à la température de fusion du soufre, y aurait-il réaction réciproque entre ce corps et l'azotate. C'est un essai à tenter. Turpin est bien arrivé à fondre l'acide picrique. Du reste, ne pourrait-on pas essayer de faire une solution saturée de nitrate de potasse, de la chauffer à l'ébullition, on atteindrait ainsi une température de 115° environ, on y ajouterait le soufre mélangé au charbon. Le soufre fondrait, on évaporerait en ayant soin d'agiter fortement le mélange, et puis on le comprimerait rapidement entre des plaques chaudes, de cette façon arriverait-on à obtenir une poudre homogène grâce à la fusion des éléments soufre et nitrate de potasse.

— Sur les lois fondamentales de la chaleur. Note de M. G. Mouret.

Considéré au point de vue des corrélations réversibles, l'enchaînement par cette voie, de changements non adiabatiques se déterminant mutuellement, est soumis à une loi fondamentale, à savoir que si les corps d'un système ne sont pas, par l'effet des corrélations réversibles, tous revenus à leur état initial, que deux changements réversibles à des températures différentes compris entre ces deux successions, c'est-à-dire appartenant, toute question de sens mis à part, a un même cycle de Carnot sont « équivalents » ; c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles de déterminer respectivement par voie reversible,un même changement dans tout autre corps. Voilà l'origine véritable de la notion de l'*Eutropie*, grandeur qui par définition reste constante pendant un changement adiabatique, et dont les variations représentées par l'un quelconque (puisqu'ils sont tous équivalents) des changements réversibles, non adiabatiques correspondants, sont par là directement mesurables sans qu'il y ait à considérer des quantités de chaleur, ni à mesurer des températures. Le nombre de fois qu'il faut répéter un certain changement pris comme unité, par exemple, la fusion de 1 kilogr. de glace à 0°, pour déterminer dans un corps quelconque, *et par voie réversible*, une succession de changements qui fassent parvenir ce corps de l'état initial A, à l'état final B, est la mesure de la variation d'eutropie entre ces deux états A et B.

Considérés au point de vue de la corrélation irréversible par conduction, les changements non adiabatiques, grâce à une loi de conservation parallèle à la précédente, offrent, à ce second point de vue, une autre espèce de rapport, équivalence et inéquivalence, sur laquelle reposent directement, de la manière qui vient d'être indiquée pour les variations d'eutropie, la notion de *quantité de chaleur*, et la mesure directe de cette quantité.

— Sur un moyen de compenser la force électromotrice d'une pile hydroélectrique. Note de M. J. Schürr.

Se basant sur ce fait que la force d'une pile est modifiée par la formation de couples locaux, dus aux impuretés métalliques des électrodes, il a essayé d'obtenir, à l'aide d'autres couples locaux, des différences de potentiels variables à volonté, et capables de compenser les variations de la force électromotrice de la pile.

— Mesure de la différence de phase entre deux courants alternatifs sinusoïdaux de même période. Note de M. Albert Hess.

— Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine. Composés du ruthénium. Note de MM. Joly et Leidié.

Les azotites des métaux du groupe du platine riches en oxygène permettent de préparer des composés oxygénés difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Azotites ruthénium-potassium. — 1° *Le sel rouge orangé*, très soluble, formé en liqueur neutre, l'azotite alcalin étant employé en quantité strictement suffisante pour effectuer la transformation du chlorure, a pour formule :

$$Ru^2(AzO^2)^6 4AzO^2K$$

Le sel jaune, très peu soluble dans l'eau, formé en liqueur alcaline, en présence d'un excès d'azotite alcalin, anhydre ou retenant H^2O suivant qu'il est préparé à 100° ou à froid, répond à la formule :

$$Ru^2O(AzO^2)8AzO^2K$$

Azotites ruthénium-sodium. — Ces composés n'ont pas encore été décrits. En ajoutant progressivement de l'azotite de sodium à une dissolution de sesquichlorure de ruthénium, à 60° ou 80°, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre, on obtient une liqueur jaune orangé qui laisse déposer des cristaux du sel :

$$Ru^2(AzO^2)^3 4AzO^2Na + 4H^2O$$

C'est le seul composé que l'on obtienne en opérant ainsi.

Les cristaux jaune orangé, dichroïques, sont des prismes clinorhombiques ; ils sont très solubles

dans l'eau, et peuvent être purifiés par des cristallisations répétées, sans subir d'altération ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, le sel perd les quatre cinquièmes de son azote, et donne le chlorure $Ru\,AzO\,Cl^2,2NaCl$: additionnée de potasse et saturée de chlore, sa dissolution laisse dégager le ruthénium à l'état de peroxyde volatil. On vérifie ainsi aisément l'absence de tout métal étranger appartenant au groupe du platine.

Action de la chaleur. — Le sel potassique $Ru^2O\,(AzO^2)^4\,8\,AzO^2K$, chauffé à 360° et à 440°, dans le vide, subit une décomposition brusque, et fait explosion en quelques minutes, on recueille un mélange d'azote et de bioxyde d'azote. En reprenant par l'eau bouillante, on a une liqueur renfermant de l'azotite alcalin, et ne contenant plus trace de ruthénium, et un produit noir de composition $3\,Ru^2O^5K^2O$. Un composé analogue $6\,Ru^2O^5K^2O$ avait déjà obtenu en décomposant l'heptaruthénate de potassium par la chaleur à 440°. Ces faits établissent nettement le rôle acide du corps $Ru^2O^5H^2$ ou $Ru^2O^6H^2$ (acide hyporuthénique) qui se forme, lorsque le peroxyde RuO^4 se décompose spontanément en présence de l'eau, à la température ordinaire, mais dont on n'isole d'ailleurs ainsi que des sels acides.

Le *sel sodique* $Ru^2\,(AzO^2)^6,4AzO^2Na$, dans la vapeur de soufre ou dans la vapeur de mercure, donne le composé $3Ru^4O^9Na^2O$, le corps $Ru^4O^9H^2O$ se produit lorsqu'on décompose le peroxyde par l'eau bouillante ; cet acide se détruit vers 440° :

$$Ru^4O^9H^2O = 4RuO^2 + O + H^2O$$

Le produit de la décomposition de l'azotite ne peut être un mélange de l'oxyde alcalin avec le composé oxygéné du ruthénium ; on a donc affaire à un composé défini. Ici encore, on n'a qu'un sel acide, ou plus exactement qu'un sel d'un anhydride intermédiaire.

Au rouge sombre, la réaction est plus brutale ; il reste du bioxyde RuO^2, retenant seulement une trace d'alcali après lavage à l'eau bouillante ; si la température est telle qu'il y ait fusion de l'azotite alcalin, on obtient par une réaction secondaire du ruthénate de potasse RuO^4K^2 soluble dans l'eau.

— Sur l'isomérie des acides nitrobenzoïques. Note de M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Les acides nitrobenzoïques se comportent au point de vue de leur solubilité relative, de la même manière que les composés amidobenzoïques, c'est-à-dire qu'ils se *ressemblent deux à deux.*

— Sur les dérivés de la série des oxazines et des eurhodines. Note de M. CH. LAUTH.

En remplaçant dans la réaction qui sert à la préparation du bleu de méthylène, la diméthylaniline, par le diéthyl ou diméthylmétaamidophénol, on obtiendrait, ou un bleu de méthylène hydroxylé, ou dans le cas où ce corps ne se produirait pas, que deviendraient les deux groupes S. SO^3H et OH, en un mot lequel des trois corps suivants prendrait naissance ?

I) $ClAz(CH^3)^2Az(CH^3)^2$ — S — O^4 — Az =

II) $ClAz(CH^3)^2Az(CH^3)^2$ — S — — Az —

III) $ClAz(CH^3)^2Az(CH^3)^2$ — O — — Az —

Le produit qui se forme ne contient pas de soufre, il a une couleur bleu violet, assez soluble dans l'eau et l'alcool ; c'est donc une oxazine.

Si on cherche à obtenir ce corps non sulfuré par oxydation d'un mélange d'amidodiméthylaniline et de diéthylamidophénol, on obtient une matière colorante bleue qui rappelle par ses propriétés une indamine répondant à la formule :

$ClAz(CH^3)^2Az(CH^3)^2$ OH — — Az —

La formation de cette indamine explique celle de l'oxazine. Car, dans l'oxydation du mélange de mercaptan et de diéthylamidophénol, on obtient une indamine thiosulfonée, qui bouillie avec de l'eau, perd son soufre et donne l'oxazine.

En réalité, le corps ainsi obtenu diffère de celui que l'on prépare par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le diéthylamidophénol; cependant, certains faits permettent de le considérer comme une oxazine. Car, lorsqu'on oxyde une molécule de métamidodiméthylaniline, en présence d'une molécule de mercaptan sulfoné, et qu'après une ébullition d'une demi-heure, on épuise le produit, on obtient une dissolution rouge, d'où l'on retire après précipitation et saturation par ClNa ou Cl^2Zn, une matière colorante qui représente les caractères des eurhodines. Le corps obtenu est sans nul doute l'eurhodine tétraméthylée, et la réaction qui lui donne naissance, analogue à celle qui a donné naissance à l'oxazine, est la suivante :

$AzCH^3$, SO^3H, AzH^2 + $Az(CH^3)^2$, AzH^2, Az + O = $Az(CH^3)^2$ $Az(CH^3)^2$ — Az — — Az — $+ H^2S^2 + SO^4H^2$

— Analyse d'un fromage avarié ; extraction d'une ptomaïne nouvelle. Note de M. Lapierre.

L'analyse de 100 parties de ce fromage a donné :

Eau	18
Caseine insoluble	32,8
Matières grasses	30,3
Cendres	5,2 dont 1,55 d'insoluble et fixe.
Acide lactique	1,3
Sucre de lait	0,8
Caséone, tyrosine, leucine, etc	11,6 par différence

La recherche des alcaloïdes a donné par la méthode à l'acétate de cuivre de M. A. Gautier, une ptomaïne répondant à la formule $C^{16}H^{24}Az^2O^4$.

— Sur quelques appareils de laboratoire. Note de M. André Bidet.

L'auteur donne la description de plusieurs appareils qui sont: un siphon régulateur de niveau, un réfrigérant à circulation d'eau intérieure, un appareil commutateur pour réfrigérants, enfin un surchauffeur de vapeur.

— Sur l'odeur de l'acide benzoïque (Remarques sur les corps inodores). Note de M. Jacques Passy. L'acide benzoïque est odorant, et s'il ne l'est pas à l'état cristallin, cela tient à ce que, comme tous les parfums qui ne sont pas sensiblement volatils à la température ordinaire, il n'émet pas de vapeur susceptible d'agir sur l'odorat ; du reste cet acide ne prend pas spontanément avec la même facilité que la vanilline et la coumarine, *l'état odorant.*

— Anatomie des glandes salivaires des Philantidœ. Note de M. Bordas.

— Sur les caractères internes de la graine des vignes, et leur emploi dans la détermination des espèces et la distinction des hybrides. Note de M. Gustave Chauveaud.

— Reproduction artificielles des averis. Note de M. Stanislas Meunier.

A la suite d'expériences faites sur une dalle de calcaire cassée en trois ou quatre fragments avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. M. Stanislas Meunier conclut que la forme des perforations verticales varie avec le sens dans lequel le liquide acide fait sentir son action. Si l'acide agit par dessus, on a un entonnoir à pointe inférieure ; s'il agit par-dessous on a un entonnoir à pointe supérieure,

— L'ouragan de cinq jours, du 8 au 12 février 1894 en Bohême. Note de M. Ch. V. Zenger. — L'ouragan qui se déchaînait sur Prague et la Bohême entière dans la nuit du, 7 au 8 février, atteignait son maximum de force dans la nuit, dévastait l'Autriche, l'Allemagne, le Danemark, l'Angleterre, la Suède et la Norvège. Après avoir rappelé les orages électriques qui ont eu lieu pendant la même période en Europe, en Amérique et à Madagascar, M. Zenger constate qu'à cette epoque, le soleil offrait des taches et facules nombreuses et étendues, qui ont passé du 11 au 12 au méridien central du soleil, et il attribue cet ouragan à l'influence du soleil et des essaims météoriques des 7 et 10 février 1894.

— M. De Camaras a adressé une note relative à l'équilibre du treuil.

— M. E. Maumené adresse une note sur un nouvel acide du soufre.

Pauvre M. Maumené. Candidat à la place du regretté Frémy, il n'a même pas les honneurs des Comptes-rendus. On se contente de donner le titre de son travail sans aucun développement ni détail. C'est bien peu pour un aspirant académicien.

Le nouvel acide du soufre est sans doute celui de formule S^4O^7, dont M. Maumené a entretenu récemment la Société chimique et dont nous parle le *Bulletin*. A ce sujet, notons que M. Maumené ayant écrit à M. Villiers que sa théorie confirmait tous les résultats qu'il avait signalés dans deux notes aux Comptes-rendus, et en particulier l'existence de l'acide S^4O^7, M. Villiers, trouvant le cas grave, conclut immédiatement qu'il avait dû faire erreur, et rectifia sa formule qu'il trouva devoir être $S^4O^5(HO)^2$ et non S^4O^7.

Ainsi, il est établi maintenant que si l'on a des doutes sur la formule chimique d'un corps, on vérifiera si celle-ci est conforme à la théorie de M. Maumené. Dans ce cas, on concluera à la non-existence de cette formule.

C'est une application imprévue d'une théorie, mais c'est toujours ça.

Rappelons que l'auteur fut aussi peintre à ses heures, mais qu'il ne fut pas plus heureux dans ses tableaux qu'avec sa théorie. L'un des plus célèbres représentait Joseph, repoussant les avances de la femme de Putiphar ; il fut refusé au Salon. C'était une injustice. Pour la première fois, en effet, on comprenait les motifs de Joseph. La femme de Putiphar, dans le tableau de M. Maumené, ressemblait, à s'y méprendre, à Louise Michel.

— M. Daubrée appelle l'attention de l'Académie sur un mémoire imprimé en langue russe, sous le titre *La voie Maritime de l'Europe en Sibérie*, par M. *Schokalski*, capitaine de la marine de Russie, bibliothécaire au Ministère de la marine (Extrait de la *Revue Maritime*). Après un aperçu historique des recherches entreprises pour la découverte d'un passage maritime d'Europe en Sibérie, l'auteur examine particulièrement les expéditions de ce genre, qui ont eu lieu de nos jours. Il conclut de cet examen les conditions diverses qui assureront la navigation à travers les mers de la Russie septentrionale et dans la baie d'Hudson ; il pose les règles générales auxquelles devront obéir les navigateurs.

A la fin du Mémoire, on trouve une liste des navires qui ont pris la route de la Sibérie depuis 1894 et, parmi lesquels se trouvent déjà un certain nombre de navires de commerce.

Séance du 5 Mars. — Notice sur les travaux de M. l'amiral Mouchez, par M. O. Callandreau.

Dans cette notice, l'auteur rappelle les travaux astronomiques que l'amiral Mouchez a accomplis. Ce sont les nombreuses déterminations de coordonnées géographiques qui le mirent en évidence et contribuèrent surtout à son succès. Rappelons qu'il fut en 1878 nommé directeur de l'Observa-

toire de Paris, en remplacement de Le Verrier, et qu'il fut en même temps contre-amiral, et que quelques années auparavant, après son expédition à l'île Saint-Paul pour observer le passage de Vénus sur le soleil, il avait été élu membre de l'Académie des Sciences à la place de Mathieu qui venait de mourir. Il avait organisé l'observatoire de Montsouris.

— Sur la série de Laplace. Note de M. H. Poincaré.

— Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé. Note de M. H. Moissan.

Le carbure de calcium a ete préparé par Woehler, et il y a quelque temps. M. Maquenne prépara le carbure de baryum On chauffe au four électrique pendant 15 à 20 minutes par un courant de 350 ampères et 70 volts, un mélange de 120 grammes de chaux de marbre, et de 70 grammes de charbon de sucre, on obtient le carbure C^2Ca cristallisé, le rendement est de 120 à 150 grammes environ. C'est une masse noire homogène, qui présente une cassure nettement cristalline. Ces cristaux ont un aspect mordoré, leur densité est de 2,22. Ce carbure est insoluble dans tous les réactifs, ce sont les seuls caractères physiques indiqués.

Quant aux propriétés chimiques elles présentent les particularités suivantes : l'hydrogène est sans action sur ce carbure, le chlore ne l'attaque qu'à une température élevée ; il en est de même du brome et de l'iode. Il se forme l'halogène calcique correspondant, et du charbon reste à l'état libre L'azote ne réagit pas à 1200°, le phosphore et l'arsenic donnent du phosphure et de l'arséniure de calcium. Le silicium et le bore sont sans action sur lui. Les métaux ne réagissent pas sur ce corps. Cependant, au contact de l'eau, il se décompose en donnant de l'acetylène. Cette réaction est, en effet, très curieuse, car si le carbure de calcium amorphe de Woehler ou le carbure de baryum de M. Maquenne se décomposait au contact de l'eau, il n'y avait rien là qui puisse nous étonner. On sait que les corps obtenus à l'état pulvérulent possèdent une énergie spéciale, ainsi la mousse de platine, la poudre de zinc ont des propriété remarquables, les corps pulvérulents decomposent l'eau oxygénee, et en général à l'état de poudre amorphe les corps se dissolvent beaucoup plus facilement que les corps cristallins. Mais qu'un corps cristallin et obtenu à une temperature énormément haute puisse se décomposer si rapidement avec l'eau ; il y a là de quoi étonner.

De cette réaction l'auteur tire des conclusions sur les formations géologiques que l'on ne saurait trop admettre, mais enfin chacun apporte son tribut à l'étude de l'évolution de notre globe. Quant à ce qui est relatif à la formation des pétroles, cette hypothèse a été émise par M. Maquenne lors de sa communication sur le carbure de baryum, et exécutée suivant les conceptions de M. Berthelot.

— Détermination de la densité de la magnésie fondue. Note de M. Moissan.

Cette note confirme le fait établi par M. Ditte, que la magnésie se polymériserait sous l'influence d'élévations successives de température et que, par conséquent, sa densité augmentait.

— Observations actinométriques faites en 1893 à l'observatoire de Montpellier par M. Crova.

— Travaux à Madagascar en 1892, par M. P. E. Colin.

— Le Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes transmet à l'Académie une lettre par laquelle M. Rougerie, évêque de Pamiers, exprime le désir de soumettre à une commission spéciale, un « appareil producteur de courants semblables aux courants de l'atmosphère. »

— M. Ch. Degagny adresse une note « sur un phénomène particulier au *Spyrogyra crassa* qui permet de constater le passage, à travers la membrane nucléaire, des matières qui servent à la division.

— M. G. Vincent adresse une note relative à un télégraphe souterrain hydraulique.

MM. Bouchereau et Grasset soumettent à l'Académie un Mémoire intitulé « Statistique de la ville de Riom. »

— M. E. Barnard et M. Gr. Groum-Grochimailo adressent leurs remerciements à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

— Sur les intégales abéliennes qui s'expriment par des logarithmes. Note de M. E. Goursat.

— Sur la composition des lois d'erreurs de situation d'un point. Note de M. Maurice d'Ocagne.

— Sur la distribution des déformations des métaux soumis à des efforts. Note de M. Hartmann.

Il resulte d'expériences exécutées à la section technique d'artillerie, que la déformation des corps soumis à des efforts supérieurs à leur limite d'elasticité, ne se fait pas en se propageant progressivement d'un point à un autre. La déformation se subdivise en zones régulièrement distribuées, dont les traces sur les surfaces libres sont des lignes, droites ou courbes, également espacées. Ces zones sont séparées les unes des autres par des régions non déformées.

— Sur l'aborption de l'énergie par un fil élastique. Note de M. Lucien de la Rive.

— Production d'un son, dans un microphone, sous l'action d'une radiation thermique. Note de M. E. Semnola.

En faisant tomber la radiation solaire intermittente concentrée par une lentille, sur la lame métallique dorée d'un microphone d'Hunnings, on obtient au téléphone mis en circuit un son faible. mais parfaitement distinct. Si l'on arrête la radiation, le son disparaît tout à fait, et si l'on recouvre la plaque de noir de fumée, le son devient plus fort. Ces expériences semblent prouver qu'une lame métallique, d'une certaine épaisseur, frappee par une radiation thermique intermittente, subit des dilatations et contractions rapides et régulières, déterminant une vibration thermique.

— Etude expérimentale sur la dépense d'énergie qui peut correspondre à l'action chimique de la lumière. Note de M. G. Lemoine.

Par des considérations mathématiques basées, il est vrai, sur des résultats expérimentaux, l'auteur conclut que pour le mélange exothermique et très coloré de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux, le rapport entre l'absorption qui peut correspondre au travail moléculaire de mise en train et l'absorption totale ne dépasse pas *quelques dix-millièmes*. Ce rapport si faible montre que la lumière a principalement et peut-être exclusivement le rôle d'*excitateur* dans la réaction étudiée.

Nous ne sommes pas absolument de l'avis de M. Lemoine, car si la quantité d'énergie fournie par la lumière pour amener la réaction de l'acide oxalique sur le chlorure ferrique ou réciproquement, est très faible, cela ne prouve nullement que le rôle de la lumière soit presque exclusivement secondaire et excitateur. Car en somme, comment donc intervient la lumière dans les réactions chimiques, nous l'ignorons absolument; il y a au moins deux facteurs qui interviennent, un facteur *thermique* et un facteur *chimique*, si l'on peut toutefois appeler ainsi ce second facteur qui présente une énergie très grande et spéciale. Le facteur chimique qui est indépendant du phénomène lumineux peut produire son effet même avec des rayons obscurs (rayons chimiques ou ultra-violets) et son énergie n'est pas par conséquent proportionnelle à l'intensité lumineuse. Du reste, si la lumière était simplement excitatrice, c'est-à-dire ne faisait qu'amorcer la réaction, cette dernière devrait se continuer même dans l'obscurité; or il n'en est rien, les rayons lumineux sont nécessaires pour la continuer. Dans les réactions chimiques, il suffit quelquefois de l'intervention d'une bien faible énergie pour produire certaines réactions.

— Sur les poids atomiques de précision déterminés par l'argent comme matière-étalon secondaire. Note de M. G. Hinrichs.

Cette note comme la précédente, n'est qu'une critique de la méthode employée pour la détermination des poids atomiques.

— Sur les alliages de fer et de nickel. Note de M. F. Osmond.

Les propriétés les plus remarquables des alliages essayés sont les suivantes : 1°) La vitesse de refroidissement et sa température initiale, dont l'influence est grande pour les aciers durs et pour les alliages du fer avec le tungstène et le chrome, ne jouent ici qu'un rôle secondaire, du même ordre que dans les fers de même teneur en carbone ; 2°) L'apparition du magnétisme apparaît avec l'un des points correspondants à l'un des trois dégagements de chaleur observés pendant le refroidissement ; 3°) Les points de transformation coïncident également avec une modification profonde des propriétés mécaniques, modification d'ailleurs déjà signalée.

— Action du brome sur le paraxylène. Note de M. J. Allain-Le-Canu.

En faisant réagir le brome sur le paraxylène cristallisé d'après la méthode de M. Grimaux et avec l'aide de la chaleur solaire, l'auteur a obtenu : 1° Le tribromure de tolylène $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2Br \\ CHBr \end{matrix} \right.$ en lames orthorhombiques fondant à 116° ; 2° L'aldéhyde alcool $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2OH \\ CHO \end{matrix} \right.$, liquide huileux faiblement aromatique, très soluble dans l'éther ; 3° Une hydrazone $CH^2OH—C^6H^4—CH=Az—AzHC^6H^5$ solide d'un jaune clair, très altérable, et peu soluble même dans l'eau bouillante.

— Sur la cinchonifine. Note de MM. E. Junfleisch et Léger.

La cinchonifine est un isomère de la cinchonine que l'on obtient en maintenant la cinchonine à 120°, en présence de l'acide sulfurique mélangé de son poids d'eau. Etant donné les nombreux alcalis résultant de cette réaction, la cinchonifine se trouve avec ceux de ces alcalis que l'éther ne dissout pas, et parmi ces derniers, avec ceux qui sont insolubles dans l'alcool à 50 centièmes. Pour l'isoler, on fait cristalliser à plusieurs reprises dans de grandes quantités d'alcool fort et bouillant, le mélange des bases insolubles à la fois dans l'éther et dans l'alcool faible. La cinchonifine se dépose par refroidissement, tandis que la cinchonibine et l'apocinchonine restent dans la liqueur. En procédant méthodiquement, on arrive à dédoubler la cinchonibine et à éliminer l'apocinchonine. La cinchonifine cristallise de l'alcool bouillant, en petites aiguilles anhydres, brillantes incolores. Insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool faible, elle est très peu soluble à froid dans l'alcool fort et le chloroforme, soluble dans le chloroforme alcoolisé. Elle fond à 273°6, chauffée fortement, elle se volatilise en s'altérant. Elle est dextrogyre ; le pouvoir rotatoire de la base salifiée est plus grand en liqueur concentrée qu'en liqueur étendue.

La cinchonifine bleuit la teinture de tournesol, mais ne rougit pas la phtaléine du phénol. C'est une base diacide dont les deux classes de sel sont, en général, très solubles dans l'eau.

Les auteurs décrivent un certain nombre de dérivés de la cinchonifine, tels que le chloroplatinate basique qui est fusible à 208° ; le chlorozincate, le chloraurate, le chlorométhytate, etc.

— Sur l'isomérie des acides nitrobenzoïques. Note de M. Œchsner de Coninck.

En résumé, dans le groupe des acides nitrobenzoïques, l'isomère ortho se rapproche tantôt de l'isomère méta, tantôt de l'isomère para, en ce qui concerne leur solubilité.

— Sur la dibromogallanilide et son éther triacetylé. Note de M. P. Cazeneuve.

En versant sur de la gallanilide finement pulvérisée (24 gr. 5), du brome (32 gr. 5) dissous dans le chloroforme, on voit ce dernier disparaitre peu à peu avec élévation de température. On laisse évaporer le chloroforme spontanément, on lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis on fait cristalliser dans l'alcool méthylique aqueux et bouillant. On obtient ainsi de petites aiguilles blanches correspondant à l'analyse d'un dérivé bibromé, et cristallisant avec 3 molécules d'eau de cristallisation. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à 150° et en tubes scellés, la dibromogallanilide donne de l'aniline ; ce fait montre que la gallanilide a été bromée dans son noyau gallique, et non dans son résidu anilique. Chose remarquable, c'est que dans la benzanilide, c'est ce dernier résidu qui est bromuré ou nitré.

Avec le chlorure d'acétyle, la dibromogallanilide donne un dérivé triacétylé qui ne fond pas sans décomposition, et n'a plus d'action sur le perchlorure de fer. L'ébullition au sein de l'alcool saponifie partiellement ce dérivé, qui donne alors la coloration bleue avec Fe^2Cl^3. Les tentatives pour saponifier les deux atomes de brome du noyau n'ont pas abouti, même à 180°.

— Recherches sur le développement et l'anatomie de l'armure génitale mâle des lepidoptères. Note de M. Peytoureau.

— Sur le système nerveux du Dreissensia polymorpha. Note de M. Tourenc.

— Sur certains principes actifs chez les Papayacées. Note de M. Guignard.

Les Papayacées offrent un nouvel exemple d'une étroite analogie de composition et de propriétés avec d'autres familles, dont elles diffèrent entièrement par leurs caractères morphologiques.

— Sur la reproduction sexuelle des Mucorinées. Note de MM. P. A. Dangeard et Maurice Léger.

— Symbiose de l'*Heterodera radiciola* avec les plantes cultivées au Sahara. Note de MM. P. Vuillemin et Emile Legrain.

— Sur quelques minéraux de la Nouvelle-Calédonie. Note de M. A. Lacroix.

Dans la région schisteuse de la pointe Nord de la Nouvelle-Calédonie, il existe un certain nombre de gisements métallifères, principalement constitués par de la chalcopyrite, mélangée à de petits filonnets de galène, de blende, de pyrite, etc. On y trouve aussi du cuivre natif, de la cuprite, de la malachite, de la chessylite ; on a observé aussi l'anglésité, la cerusite, la linarite et la pyromorphite l'atacamite.

Séance du 12 mars. — Observations de la nouvelle planète BB (Charlois) faites à l'Observatoire de Paris, par MM. O. Callandreau et G. Bigourdan.

— Préparations et propriétés du borure de carbone. Note de M. Moissan.

M. Joly a trouvé dans le mélange que Wœhler avait obtenu en préparant le bore adamantis et dans lequel Hampe avait démontré l'existence d'un borure et d'un carbo-borure d'aluminium un borure de carbone cependant à la formule Bo^6C.

Si l'on fait réagir le bore sur le carbone à la température du four électrique on obtient deux borures de carbone l'un stable, l'autre attaquable par le chlorate de potasse et l'acide azotique ; le premier est stable et répond à la formule Bo^6C.

Pour préparer ce borure on chauffe au four électrique dans un creuset de charbon 66 p. de bore amorphe et 12 p. de charbon de sucre. Le courant employé mesure 250 à 300 ampères et 70 volts. La réaction est terminée en 6 à 7 minutes. Après refroidissement on obtient une masse graphitoide à cassure brillante présentant un commencement de fusion. Après ces attaques au chlorate de potasse et à l'acide nitrique on obtient une poudre cristallisée. On peut encore préparer ce borure en ajoutant à du fer un excès de bore et du carbone. Si on remplace le fer par de l'argent ou du cuivre on obtient du borure bien cristallisé. surtout avec ce dernier métal.

Le borure de carbone est en cristaux noirs brillants d'une densité = à 2,51. Le chlore l'attaque au-dessous de 1000°; l'oxygène l'oxyde lentement à cette température. Ni le soufre, ni le phosphore, ni l'azote ne l'attaquent à la température de fusion du verre.

Il est inattaquable par tous les acides. Au rouge sombre avec la potasse en fusion il donne du borate et du carbonate de potassium. Le caractère le plus important de ce composé est son extrême dureté. Il peut servir à tailler le diamant.

L'analyse du borure de carbone a été fait au moyen du chlore et au moyen du chromate de plomb pour le dosage du carbone, et par fusion avec du carbonate de soude et de potasse pour celui du bore

— Sur les organes de la reproduction de l'*Ancylus fluviatilis*, par De Lacaze Duthiers.

— Sur la pression interne dans les fluides et la forme de la fonction φ (p. v. t.) = 0.

— Travaux à Madagascar en 1892, par le P. E. Colin.

— De le présence d'un microbe polymorphe dans la syphilis. Note de M. le Dr Golasz.

L'auteur a cherché à cultiver le microbe de la syphilis et s'assurer que ce microbe qu'il avait trouvé déjà en 1888 dans des végétations syphilitiques était bien polymorphe. Pour cela le milieu de culture qui lui a réussi est la nucléine provenant de la rate de sujets indemmes de syphilis. Le sang de syphilitique ensemencé sur une solution de cette nucléine donne la culture pure d'un micro-organisme polymorphe qui évolue sous forme de filaments, de bâtonnets homogènes, de bâtonnets granulés de cocci de grandes cellules ovoïdes. Ces mêmes formes ont été ensuite observées dans du sang de syphilitique et sont facilement revélées à la suite d'une macération dans l'acide phénique et d'une coloration au bleu de méthylène.

Un fait important à signaler, c'est que dans les cultures fraîches on voit pulluler les formes végétatrices, et dans les cultures épuisées, ces formes disparaissent pour donner naissance aux formes ovoïdes et aux zooglées Quand la syphilis est en pleine évolution, on remarque dans le sang les premières formes, et quand le milieu est modifié par une médication spécifique les secondes apparaissent. Les mêmes phénomènes dus aux mêmes causes s'observent dans toutes les maladies à évolution chronique, dont le microbe spécifique appartient aux familles des leptothrix et des cladothrix, c'est-à-dire dans la syphilis, la tuberculose, la lèpre, la morve.

— Sur le triangle des séquences. Mémoire de M. Désiré André.

— Observation des nouvelles planètes AX (Wolf, 1er mars) et AZ (Courty, 5 mars), faites à l'équatorial coudé (0^m32) de l'Observatoire de Lyon, par M. G. Le Cadet.

— Observation de la planète 1894 AZ, faite au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux, par M. L. Picart.

— Observations de planètes faites à l'Observatoire de Toulouse (équatorial Brunner), par M. F. Rossard.

— Phénomènes solaires observés pendant les 3e et 4e trimestres 1893, à l'Observatoire du Collège romain.

— Sur la dépression capillaire barométrique. Note de M. C. Maltezos.

Après une discussion mathématique de la formule $h \frac{2a^2}{b}$ l'auteur conclut qu'il faut laisser de

côté toutes les tables et les formules capillaires (vu la difficulté de déterminer $2a^2$ pour chaque appareil et pour les diverses températures, et se contenter de la méthode pratique qui consiste à prendre la valeur moyenne h_0 donnée par la comparaison du baromètre en question avec un baromètre normal pendant une quinzaine de jours. On sait que $2a^2$ désigne la constante capillaire, b le rayon de courbure au point culminant du ménisque, et h la dépression du sommet.

— Achromatisme et chromatisme des franges d'interférence. Note de M. J. Macé de Lépinay.

— Emploi de l'électricité pour suivre les phases de certaines réactions chimiques. Note de M. Jules Garnier.

Dans le but de se rendre compte des phases de certaines opérations métallurgiques, mesurer leur durée et leur intensité, l'auteur a utilisé l'électricité. Voici l'expérience qu'il a faite. Il a placé dans un tube en terre réfractaire, de l'oxyde de nickel en poussière mélangé à du charbon de bois ; deux barres cylindriques en acier doux, pénétrant dans le tube par ses extrémités, venaient presser entre elles le mélange, dont l'épaisseur était de quelques centimètres. Cet ensemble fut placé horizontalement sur un petit four à réverbère, chauffé au coke pendant que les deux barres d'acier étaient placées dans le circuit d'un courant électrique. Tout d'abord la résistance opposée au courant était absolue ; pendant que l'ampérage était nul, le voltmètre marquait 50 ; mais, après quinze minutes de chauffe, les aiguilles se mirent en mouvement, l'ampérage s'éleva peu à peu, le voltage diminua, de sorte qu'à un moment donné il y eut près de 50 ampères et presque pas de résistance. Après un instant d'équilibre dans ce dernier état, les aiguilles des ampères et des volts revinrent peu à peu à leur position primitive, pour se fixer à 45 volts environ et 1 ou 2 ampères.

Ces variations progressives du courant tantôt dans un sens tantôt dans l'autre, indiquent les réactions accomplies dans l'oxyde de nickel mélangé de charbon. Au début ce mélange s'est opposé au passage du courant : au moment où la réduction à l'état de métal a commencé à se produire, le courant a passé d'abord faiblement, puis de plus en plus vivement en sorte que, au moment précis où le nickel réduit a formé une sorte de chaîne ininterrompue de l'anode à la cathode, le voltage a été nul. C'est alors que la carburation du nickel métallique a commencé à se produire ; les aiguilles des appareils à mesurer les volts et les ampères l'ont indiqué par leur mouvement en sens inverse du mouvement primitif ; la résistance est même devenue considérable, au moment où les particules de nickel carburé, c'est-à-dire aisément fusible, se sont réunies en globules.

Une autre expérience a été faite sur un mélange d'oxyde de cuivre, de nickel et de fer : elle a donné des indications analogues à la première. On peut donc conclure de ces recherches que l'on peut suivre électriquement la marche d'un certain nombre d'opérations métallurgiques, notamment le raffinage des métaux dont les pouvoirs conducteurs varient à mesure que la composition se modifie. Un chef d'usine pourrait suivre de son bureau, sur les aiguilles d'ampèremètres et de voltmètres, les phases de la fabrication de l'acier sur sole, du raffinage d'un bain de cuivre, de nickel ou d'autres métaux.

— Contribution à l'étude des levures. Note de MM Hautefeuille et Perrey.

L'étude des levures qui interviennent dans le cuvage des divers vins des côtes de Nuits et de Beaune a permis de distinguer trois groupes de levures suivant les allures qu'elles communiquent à la fermentation. Les levures du premier groupe sont des levures apiculées. Ce sont-elles qui, dès l'origine, conduisent la fermentation de la cuve, et dans quatre cas sur douze elles l'ont achevée. Dans les huit autres cas, la cuve étant maintenue à la température de 30°, la fermentation a été terminée par des levures du deuxième groupe, levures ellipsoïdes plus actives que les premières. La substitution a été complète dans le moût en 48 heures. Les levures du troisième groupe sont ellipsoïdes. Dans le moût de raisin neutralisé ou très peu acide, elles se comportent comme des levures hautes et prennent une coloration variant du rose au rouge vineux foncé. Elles ont été rencontrées dans dix cuves ; elles paraissent y jouer un rôle plus actif ; une fois cependant, une levure de ce groupe a conduit seule la fermentation.

— Sur les spectres d'étincelle de quelques minéraux (sulfures métalliques). Note de M. A. de Gramont.

— Influence du temps sur l'absorption de l'oxyde de carbone par le sang. Note de M. N. Gréhant.

L'expérience montre que chez l'animal qui a respiré pendant une heure, la proportion d'oxyde de carbone absorbé par le sang est plus grande qu'au bout d'une demi-heure, mais qu'elle devient constante dans les heures suivantes. Quand on fait respirer des mélanges différents à $\frac{1}{1.000}$ et $\frac{1}{10000}$ l'oxyde de carbone augmente progressivement dans le sang, ce qui montre qu'il existe une différence complète, impossible à prévoir entre la marche de l'absorption du gaz toxique par le sang.

— Sur l'utricule prostatique et les canaux déférents chez les Cétacés. Note de MM. H. Beauregard et R. Boulart.

— Sur les ascidies composées du genre Distaplia. Note de M. Caullery.

— Sur les épis de maïs attaqués par l'*alucite des céréales* dans le midi de la France. Note de M. A. Laboulbène.

L'alucite du maïs vivant à l'intérieur de la graine, pourrait vivre en terre, entourée quelle est de nourriture, et s'y transformer et propager l'espèce. Il est donc important de faire choix pour les semences d'un grain sain. Pour cela on égrène les épis et on jette les grains dans l'eau ; ceux qui sont sains gagnent le fond, ceux qui sont plus ou moins attaqués surnagent. Dans les grandes exploitations, on pourrait avoir recours à l'emploi de l'acide sulfureux ou du sulfure de carbone en lieu clos, puis séparer les bons grains des mauvais au moyen d'un trieur à force centrifuge.

— Influence des sels de potassium sur la nitrification. Note de MM. J. Dumont et J. Crochetelle.

Il résulte de l'expérience que la dose maximum de carbonate de potassium nécessaire pour acti-

ver la nitrification est variable suivant la constitution du sol, sa richesse en humus et aussi sa teneur en calcaire. Dans les terres jaunes on ne peut ajouter que de très faibles doses, tandis que dans les terres riches comme celles d'Avilly, qui renferment 11 grammes d'azote, 68 gr. 4 d'humus et 420 gr. de calcaire par kilog, on peut mettre 2/1,000 à 3/1,000 de carbonate de potassium. Dans la terre de bruyère on peut en appliquer 4/100 à 5/100.

Le sulfate de potassium ne paraît devoir son activité qu'à la présence de calcaire dans les terres exemptes de ce dernier élément ; la présence du sulfate de potasse est inefficace. En conséquence, il est important d'additionner la présence de calcaire dans les terres qui en sont peu riches si l'on veut employer le sulfate de potassium; la raison de ce fait est que sans doute le calcaire transforme le sulfate en carbonate, tandis que lui se change en sulfate.

En conséquence les horticulteurs qui emploient des terres riches en humus pourront les faire nitrifier rapidement en les additionnant de cendres non lavées ou de sulfate de potasse. Dans la pratique, il n'est pas besoin de recourir à des doses aussi élevées que celles indiquées ci-dessus, surtout si l'on a soin de fabriquer ces composts au moment où la nitrification est active. C'est à la fin du printemps, pendant l'été ou à l'automne que les horticulteurs auront intérêt à préparer les terres destinées principalement à la culture des plantes à feuillage ornemental.

— Sur la fécondité de la Persicaire géante (Polygonum Sachalineuse). Note de M. Ch. Baltet.

— Recherches physiologiques sur les Champignons. Note de M. Pierre Lesage.

Il résulte de cette note que les moisissures et en particulier le *Penicillum glaucum* sont sensibles à de très faibles différences de tension de la vapeur d'eau.

— Sur le *Cedroxylon varolense*. Note de MM. Renault et A. Roche.

Le *Cedroxylon pertinax* du rhétien est l'espèce la plus anciennement connue; celle qui fait l'objet de cette note a été trouvée à Varolle près Autun, à la partie supérieure du terrain autuminien (horizon de Chamboi). Cette espèce se rencontre sous forme de fragments de tiges plus ou moins volumineuses, soit sous celle de petits rameaux. Le caractère du bois de cette espece se rapproche de celui des Cedroxylons; il en resulte donc que les Cedroxylons, au lieu de s'arrêter au rhétien comme on l'avait cru jusqu'à présent, descendent jusque dans l'autumnien.

— Sur la variation de la composition des eaux des lacs avec la profondeur et suivant la saison. Note de M. A. Delebecque.

Il résulte des données fournies par l'analyse que :

1°) Dans les lacs où le carbonate de chaux est la matière dissoute dominante (lacs du Jura, grands lacs subalpins), les eaux de la surface sont en été moins chargées que celle du fonds. (La raison de ce fait paraît due surtout à ce que le carbonate de chaux est dissous, à l'état de carbonate et qu'à la surface, par suite de l'échauffement de l'eau, il y a une partie du sel qui se dissocie de la précipitation ; d'autres causes interviennent encore telles que par exemple la moindre solubilité de sels calcaires à chaud qu'à froid. Quant à la pression osmotique elle peut en effet intervenir, mais pour une faible part.) La quantité de magnésie ne varie pas d'un point à l'autre du lac ni d'une saison à l'autre.

2°) L'émissaire à la même composition que l'eau de la surface ; elle n'est pas un mélange des eaux des diverses régions du lac.

3°) La convection verticale, due au refroidissement automnal, rend aux eaux des lacs une composition uniforme. Pendant l'hiver, cette uniformité persiste, mais la teneur en matières dissoutes augmente jusqu'au printemps dans l'ensemble du lac. (Il s'agirait pour établir une conclusion de savoir sur quels éléments l'augmentation porte, outre la chaux et la magnésie, et il faudrait faire ces analyses non hydrotimétriquement, mais par pesées, car il y a des causes d'erreur multiples qui troublent les résultats donnés par l'hydrotométrie.)

— Sur la température des cavernes. Note de M. E. A. Martel.

Les observations thermométriques effectuées au cours des explorations de cavernes et sources faites en France, Belgique, Autriche et Grèce, de 1888 à 1893, prouvent que la température des cavités souterraines n'est pas universellement égale à la température moyenne annuelle du lieu. En outre on peut aussi conclure des données thermométriques que :

1°) La température de l'air des cavernes n'est pas constante.

2°) La température n'est pas uniforme dans les diverses parties d'une même cavité.

3°) La température de l'eau des cavernes est sujette aux mêmes variations et dissemblances que celles de l'air.

4°) Les températures de l'eau et de l'air dans les cavernes sont souvent discordantes.

— M. Mouret adresse une note « Sur la démonstration du principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 Février 1894

En réponse à la note présentée par M. Kopp, à la séance de janvier, relative au crépage de la laine par une dissolution chauffée de sulfate de zinc à 23° Bé, M. Binder soumet un échantillon du même tissu crêpé à l'eau chaude, sans intervention d'aucun sel ni acide. Cet essai tend à démontrer que le crépage est une action purement physique qui se produit dès que l'eau chaude a dissous le parement. Pour obtenir un résultat plus touchant, M. Schæffer, d'accord avec les membres présents, propose à M. Kopp d'envoyer à M. Binder une pièce entière à crêper suivant le procédé à l'eau chaude.

M. Rosenstiehl envoie une réclamation de priorité sur la constitution de la fuchsine.

Dans un travail récent sur l'auramine, M. Stock met en présence les deux formules suivantes :

$$C\begin{cases}=C^6H^4=Az(CH^3)^2Cl\\ -C^6H^4Az(CH^3)^2\\ -AzH^2\end{cases} \quad \text{et} \quad C\begin{cases}-C^6H^4Az(CH^3)^2\\ -C^6H^4Az(CH^3)^2\\ -AzH^2\\ -Cl\end{cases}$$

et à ce propos il dit textuellement :

« Dans ces derniers temps, Rosenstiehl a essayé une interprétation d'abord présentée par « Hofmann, puis par von Richter, d'après laquelle les matières colorantes de la série des tri- « phényle-méthane seraient des éthers des carbinols amidés. »

Il y a là une erreur complète quant à l'ordre historique. Le travail par lequel j'ai développé ma conclusion que les matières colorantes du groupe rosaniline sont des éthers d'alcools aromatiques tertiaires a été publié en 1880, tandis que les citations produites par l'auteur sont d'une date ultérieure.

Le travail de Hofmann est de 1885, celui de Richter de 1888.

M. Horace Kœchlin communique un procédé pour étamer les rouleaux d'impression :

Au lieu d'étamer directement à chaud, on enduit le rouleau avec une dissolution de 200 grammes de chlorure stanneux dans un litre d'eau, puis on le frotte avec une brosse chargée de poudre de zinc. L'étamage est instantané.

La note *enlevages et réserves sur soie*, présentée par M. Horace Kœchlin, à la séance de janvier, contient un alinéa ainsi conçu :

« *Enlevages sur noir d'aniline Prud'homme.* — Le noir Prud'homme avec enlevages à l'acé- « tate de soude réussit très bien sur soie et sur soie et coton. On peut, pour faire des enlevages « colorés sur noir d'aniline, se servir du procédé de *Lightfoot*, qui consiste à préparer le tissu « en *tannate d'antimoine*, à le passer en ferrocyanure d'aniline et chlorate de potasse, à impri- « mer de l'acétate de soude additionnée de matières colorantes, vaporiser une demi-heure, « chromer légèrement et laver. »

Il convient d'ajouter à cette note que le procédé attribué par M. Horace Kœchlin à Lightfoot a été breveté par Grafton, en 1892, ainsi qu'en font foi les lignes suivantes, extraites du *Moniteur Quesneville*, n° de mai, 1893, p. 159, sous la rubrique « Brevets pris à Paris » :

« Procédé perfectionné pour la production et la fixation de couleurs conjointement avec le « noir d'aniline sur tissus, par Grafton, représenté par Mennons. — (225,849, 22 novembre « 1892. — 6 février 1893.)

« *Objet du brevet.* — Procédé consistant : 1° à préparer ou mordancer l'étoffe avec une so- « lution astringente et l'émétique; 2° à plaquer avec un mélange d'huile d'aniline et autres « matières épaissies ou autrement appropriées, pour la production du noir d'aniline, avec des « matières colorantes dissoutes et épaissies et mélangées avec de l'acétate de soude ou autre « matière bien connue, telles que celles employées pour empêcher la formation du noir sur « les parties imprimées ; 3° à développer le noir par vaporisage ou exposition comme d'ha- « bitude. »

M. Binder lit une communication sur la propriété des oxyricinates, dits *Oxyœle*, de la maison Schmitz et Tœnges, à Dusseldorf. MM. Durand, Huguenin et C^ie^, à Bâle, ont obtenue la licence des brevets pour la France, la Suisse, l'Alsace et le duché de Bade.

La note de MM. Durand, Huguenin et C^ie^ mentionne la supériorité des oxyricinates sur les sulforicinates, due à une constitution invariable, à la régularité et à l'inaltérabilité des produits, à leur stabilité à température élevée c'est-à-dire au vaporisage qui ne fait pas jaunir les blancs. Il ne se dégage pas d'acide sulfureux ou sulfurique. La dissolution en eau, pour nn calcaire, est parfaite. La vivacité des nuances, spécialement des roses, paraît être en faveur oxyricinates.

Les oxyricinates ont déjà fait l'objet d'un rapport présenté par M. Paul Werner, le 27 avril 1892, et publié dans le Bulletin (numéro d'avril-mai 1892, p. 291).

M. Nœlting fait part d'un projet d'affectation de la maison de feu M. Georges Steinbach à l'installation d'un laboratoire de physique et de minéralogie, dépendant de l'École de chimie. Les membres présents se rallient à ce projet, qui sera discuté dans une séance extraordinaire du comité et du conseil d'administration de l'École.

M. Jos Dépierre présentera à la séance du comité, le 14 mars, une collection d'échantillons de fabrication hindoue avec des documents explicatifs et des outils spéciaux.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII^e — I^{re} PARTIE

Livraison 629 **MAI** **Année 1894**

GEORGES SALET

Par **M. Friedel**, Membre de l'Institut

Le savant distingué dont la Science française déplore la perte prématurée, n'a pas été de son vivant apprécié à sa juste valeur. D'une extrême modestie, il ne s'est jamais attaché à faire valoir ses travaux et ses découvertes, et s'est contenté pour celles-ci d'un minimum de publicité, qui parfois ne dépassait pas son entourage immédiat. C'est pour ceux qui l'ont connu et aimé, car l'un n'allait pas sans l'autre, un devoir d'autant plus pressant de rappeler les services éminents qu'il a rendus, et de faire revivre autant que possible sa figure sympathique et loyale.

Pierre-Gabriel-Georges Saletest né à Paris le 5 mai 1844. Fils unique et élevé avec soin par ses parents, il n'entra au lycée qu'à l'âge de 12 ans, et il y fit d'excellentes études, auxquelles il avait été préparé dans sa famille. Ses classes terminées,sous les auspices de Boussingault,ami de sa famille, dont il rappelait souvent les récits de voyages intéressants et les conversations pleines d'esprit, il entra d'abord au laboratoire de recherches de la Sorbonne, puis à celui de Wurtz, à l'École de Médecine.

Dans le premier, il avait débuté par des recherches sur la mannite et sur la glycérine faites en collaboration avec M. de Luynes, alors directeur du laboratoire. C'est dans cette série de recherches que les deux collaborateurs employèrent pour la première fois comme hydrogénant, le phosphore en présence de l'acide iodhydrique. Cet excellent procédé a souvent été attribué à d'autres chimistes qui s'en sont servis après eux.

Quand Salet entra au laboratoire de Wurtz, il était l'image même de la jeunesse intelligente et aimable. Plein d'entrain, heureux, admirablement doué à la fois pour les sciences et pour les arts, il apporta dans ce laboratoire déjà très gai et animé de l'entrain du professeur, un charme de plus, et s'y fit dès l'abord aimer de tous ceux qui le peuplaient alors : Grimaux, Gautier, Caventou, Willm, Vogt, Girard, Beilstein, sans compter l'excellent patron, comme nous l'appelions, aux chants duquel, sous la voûte sonore du laboratoire, répondaient souvent ceux du jeune débutant.

Les travaux n'en marchaient pas plus mal au milieu de cette activité joyeuse. A côté du chlorure de cyanogène étudié par Wurtz, liquide à 15°, on admettait l'existence d'un autre chlorure isomérique avec le premier, et qui aurait été gazeux. Salet fit disparaître de la science cette conclusion fondée sur des faits mal interprétés, en montrant qu'il n'y a pas de différence entre les chlorures liquide et gazeux, et que les états polymériques du chlorure de cyanogène se réduisent à deux, l'un solide, l'autre liquide ou gazeux, suivant la température.

Une intéressante série de déterminations de la densité de vapeurdu peroxyde d'azote, faite par MM. H. Ste-Claire Deville et Troost, vint donner peu après à Salet l'occasion d'entrer dans la voie de la physico-chimie, et de le faire de la façon la plus brillante et la plus utile.

Se fondant sur la théorie moléculaire des gaz et des vapeurs, il supposa que les variations de densité observées par les deux savants chimistes,pouvaient être causées par une dissociation polymérique de la molécule Az^2O^4, occupant suivant la loi générale d'Avogadro et d'Ampère, 2 volumes en deux molécules AzO^2 occupant chacune deux volumes. Il donna la formule permettant de passer des densités observées, à la composition du mélange des deux espèces de vapeurs ; cette formule a été appliquée depuis bien des fois dans des cas de dissociation polymérique.

Il trouva d'ailleurs une vérification frappante de son hypothèse, dans ce fait curieux

que la couleur rouge bien connue de l'hypoazotide, diminue lorsque la température s'abaisse; à l'état liquide, à basse température, le produit est à peu près incolore. Cette particularité pouvait s'expliquer, si l'on supposait que la molécule Az^2O^4 était incolore, la molécule AzO^2 au contraire colorée. Partant de cette hypothèse, on pouvait calculer quelle devait être l'intensité de la coloration à diverses températures, cette intensité devant être proportionnelle à la quantité de AzO^2 contenu dans le mélange. Salet imagina un colorimètre spécial qui lui montra d'une manière très nette, dans la limite d'exactitude que comportent les expériences colorimétriques, la concordance de l'expérience avec le calcul, ou plutôt des données colorimétriques avec celles fournies par les déterminations de densités. Il a pu vérifier aussi l'existence d'un maximum de coloration à la température prévue.

L'étude chimique de la flamme de l'hydrogène a conduit Salet à des résultats fort intéressants et l'a de plus acheminé vers la spectroscopie, le principal champ de ses recherches.

La flamme d'un gaz qui brûle, comme celle du chalumeau utilisée depuis longtemps par les minéralogistes et les chimistes, offre des zones de températures très variées et dans lesquelles se passent des réactions souvent opposées. La flamme de l'hydrogène est fortement réductrice, assez pour réduire n'importe quel composé sulfuré, l'acide sulfurique lui-même.

En effet, si on vient à la refroidir en l'écrasant contre un corps froid, alors qu'elle renferme un composé sulfuré, on voit la surface du solide se recouvrir de soufre; en même temps la partie refroidie de la flamme prend une couleur d'un beau bleu caractéristique, qui permet de reconnaître la présence d'une quantité extrêmement minime du métalloïde, ou de ses composés.

En même temps, la partie extérieure de la flamme est très oxydante, l'oxygène s'y transforme en ozone, l'azote en acide azotique, l'eau en eau oxygénée, et même l'iode en acide iodique.

Salet imagina, pour mettre ces singulières réactions en évidence, un appareil composé d'un petit serpentin en platine, refroidi intérieurement par un courant d'eau froide.

Lorsque cet appareil est placé dans la flamme, l'eau formée dans la combustion ruisselle à sa surface, et peut être recueillie dans un tube d'essai. Dans l'eau condensée, on retrouve les produits formés.

Quant à la flamme bleue du soufre, la meilleure manière de la faire voir, consiste à écraser le gaz allumé sur une nappe unie d'eau s'étalant à la surface d'une lame de platine. On peut alors examiner par la tranche la tache lumineuse qui se produit et on constate qu'elle est assez brillante pour se prêter à l'examen spectroscopique. Le phénomène est tellement sensible, que la quantité de soufre contenue dans un cheveu suffit pour le faire apparaître nettement.

L'examen spectroscopique du soufre dans ces conditions, conduisit Salet à une étude complète du spectre de cet élément, puis des autres métalloïdes. Ici encore, nous le voyons trouver des méthodes ingénieuses et nouvelles, pour se mettre à l'abri des erreurs d'expérience qui avaient compliqué les résultats obtenus par les précédents expérimentateurs.

Les tubes de Plücker employés pour l'étude des spectres de métalloïdes présentaient l'inconvénient de pouvoir donner, en même temps que les spectres cherchés, ceux des gaz pouvant être contenus dans les électrodes; de fait, après avoir servi pendant quelque temps, les tubes donnaient des spectres différents de ceux de la matière primitivement introduite.

Salet eut l'idée de supprimer les électrodes, et d'employer ce qu'il a appelé les tubes à gaînes, c'est-à-dire des tubes de Plucker dont les deux chambres sont entourées d'armatures métalliques communiquant avec les bornes d'une bobine de Ruhmkorff. L'appareil ainsi construit peut être porté au rouge dans un courant d'oxygène et purifié par cette opération. Il donne une lumière suffisamment belle, sans que l'on soit obligé de porter le gaz qu'il contient à une très haute température, si on l'observe de bout en bout, au lieu de le regarder en travers. Ces tubes sont maintenant d'un usage courant et devraient recevoir le nom de tubes Salet.

Salet s'en est servi pour la première fois, pour établir d'une manière positive un fait important, et alors encore fortement contesté, l'existence de deux spectres, l'un de lignes, l'autre de bandes appartenant au même métalloïde, et ne dépendant que de la température de la vapeur. Ils correspondent, d'après l'interprétation très plausible qu'il en a donnée, à deux états polymériques de la molécule.

Nous n'insisterons pas sur les nombreuses observations faites sur le sélénium, l'étain, le phosphore, le silicium, etc., quoique dans toutes, Salet ait montré la même ingéniosité, et que pour le phosphore, il ait fait connaître le premier spectre de combustion lente.

Mais il convient de nous arrêter un peu sur ce qui concerne l'iode, dont l'étude l'a occupé jusque dans ces dernières années, tant les difficultés à vaincre, en raison des hautes températures qu'il fallait atteindre, étaient grandes.

Salet fit connaître pour ce métalloïde aussi, l'existence de deux spectres, celui de bandes

se produisant à une température relativement basse, dans le tube à gaines, et celui de lignes dans l'étincelle électrique. Il fit voir en outre que l'iode, chauffé à l'aide du chalumeau à gaz dans un tube de verre de Bohême dur, devient rouge de feu comme un corps solide, et qu'un fil de platine chauffé au rouge blanc par la pile dans la vapeur d'iode, s'entoure comme d'une flamme.

Pour l'iode, comme pour le soufre, Salet interprète l'existence de deux spectres différents, comme il l'avait fait pour les différences de coloration du peroxyde d'azote, par une allotropie, un changement moléculaire produit par la chaleur, la molécule se dédoublant quand elle est portée à une température assez élevée.

Les expériences de MM. Crafts et Meier ont montré depuis, que la densité de vapeur de l'iode devient moitié moindre aux températures les plus élevées qu'ils aient pu atteindre, et justifient ainsi l'interprétation due au jeune savant. Celui-ci complétant d'ailleurs plus tard les expériences, montra qu'à ces très hautes températures, la vapeur d'iode devient incolore, et ne présente plus de spectre d'absorption. Le spectre de ligne ne serait sans doute visible que sous une épaisseur beaucoup plus grande que celle sur laquelle il lui avait été possible de faire ses observations.

Une grave objection avait été élevée contre la multiplicité des spectres d'un même élément par les expériences de M. Schuster, qui avait annoncé qu'en chauffant l'azote avec le sodium, on le rend incapable de fournir son spectre de bandes, quoiqu'il continue à donner celui de lignes.

La réponse de Salet fut topique, et la preuve si bien faite que M. Schuster lui-même fut forcé de l'admettre. Il montra que, sous l'action de l'effluve électrique, le sodium absorbe l'azote de telle façon, qu'après refroidissement le tube arrête absolument la décharge, tant le vide se trouve bien fait. A chaud, à la vérité, on observe des raies, mais ce sont celles du sodium.

Récemment, M. P. A. Smith avait attribué au chlore un spectre que l'on obtient dans diverses circonstances, entre autres, lorsqu'on projette du sel dans un foyer de coke incandescent.

Salet reconnut ce spectre pour celui du chlorure de cuivre, et trouva dans cette observation le principe d'une méthode extrêmement sensible, pour mettre en évidence des quantités extraordinairement faibles de ce métal. On peut, par son moyen, déceler facilement le cuivre dans les cendres du coke.

Salet réunit ses recherches sur la spectroscopie, pour en faire sa thèse de doctorat ès-sciences (1872).

Entre temps, et sans interrompre les travaux que nous venons de résumer brièvement, Salet s'occupa d'expériences destinées à éclairer la théorie du radiomètre de Crookes. Il montra que le radiomètre est une machine thermique, en remplaçant les ailettes couvertes d'un côté de noir de fumée, par des ailettes de mica et d'aluminium chauffées par conductibilité. Dans un autre appareil, des ailettes fixes sont placées dans le voisinage d'un disque léger de mica pouvant tourner ; ce dernier est mis en mouvement par l'impulsion des molécules gazeuses projetées avec des vitesses inégales, par réflexion sur les deux faces des ailettes.

L'attention de Salet devait être attirée par l'admirable invention du téléphone. Il s'occupa en effet de perfectionner cet instrument, et réussit à construire plusieurs appareils qui ont donné de bons résultats. L'un d'eux était fondé sur les variations de conductibilité d'un liquide. Mais l'expérience la plus jolie qu'il ait faite dans cet ordre d'idées a consisté à mesurer l'amplitude des vibrations de la plaque téléphonique, par un procédé analogue à celui dont M. Fizeau s'est servi pour mesurer de très petites dilatations. Seulement, les anneaux de Newton produits entre la lame du téléphone et une lentille placée très près d'elle, il fallait, en raison de la périodicité du phénomène, les observer au moyen d'un disque percé de fentes, et tournant avec une vitesse convenable. Il a trouvé ainsi que l'amplitude des vibrations d'un appareil transmettant bien la parole était de $0\mu,3$.

On doit encore à Salet une belle expérience, la dernière de celles qu'il a publiées, dans laquelle il démontrait d'une manière très nette la généralité de la loi de Stokes, qui avait été révoquée en doute dans des cas particuliers. On sait que cette loi consiste en ce que les rayons de phosphorescence ne peuvent pas être produits par des radiations moins réfrangibles. En réalisant l'expérience des spectres croisés, et en faisant passer la lumière du premier spectre à travers une très mince cuve renfermant une solution de rouge de Magdala, par exemple, on voit à travers le deuxième spectroscope, sur un champ noir, un spectre diagonal très net et presque linéaire. La bande horizontale de lumière provenant de la phosphorescence de la solution est nettement coupée par le spectre diagonal, et se trouve toujours d'un seul côté, quelle que soit la position donnée au spectre. Si certains rayons pouvaient en fournir par phosphorescence de plus réfrangibles, il devrait s'en trouver une partie au moins de l'autre côté.

Salet a d'ailleurs fait voir à cette occasion que la loi de Stokes est une conséquence né-

cessaire du principe de Carnot. Si des quantités de chaleur égales prises à des températures différentes, se distinguent par leurs effets mécaniques, elles se distinguent aussi, comme l'a montré M. Pellat, pour des rayons émis par des sources à des températures différentes, par leurs actions chimiques. Ce ne serait plus vrai si, contrairement à la loi de Stokes, on pouvait transformer des rayons peu réfrangibles en rayons plus réfrangibles. Cela n'est pas plus possible que de porter un corps à une température plus élevée, au moyen de radiations calorifiques partant d'une source étant à une température inférieure.

La loi de Stokes n'est pas la seule loi naturelle à laquelle Salet ait contribué à donner toute sa valeur par une interprétation originale. On lui doit aussi d'avoir montré l'accord complet de la loi de Faraday avec la notion de valence, telle qu'elle est admise actuellement, des quantités égales d'électricité mettant en liberté des quantités de matière qui possèdent des valences égales.

Dans beaucoup d'articles publiés dans le Dictionnaire de Chimie de Wurtz, particulièrement dans ceux qui ont pour titre : Affinité, chaleur, électricité, et dans bien d'autres publications, il a exposé l'état de la science avec une lucidité remarquable, et non sans y ajouter beaucoup d'idées personnelles, dont la plupart se sont répandues sans qu'on en ait toujours fait remonter l'honneur à leur auteur.

Mais nous avions laissé Salet à son entrée au laboratoire de l'Ecole de Médecine, pour le suivre dans ses travaux, dont notre court résumé ne peut d'ailleurs donner qu'une idée très incomplète. Dès 1867, le jeune chimiste remplaçait auprès de Wurtz, comme préparateur, M. Willm nommé chargé de cours à Lille.

Il apporta dans ses nouvelles fonctions le zèle, le soin, l'habileté qu'il mettait à tout, s'ingéniant à imaginer des appareils de démonstration commodes, des expériences frappantes, et devenant ainsi pour le brillant professeur le meilleur des collaborateurs. La tâche n'était pas toujours facile ; le maître, préoccupé de ses recherches scientifiques, était parfois peu empressé à communiquer à son préparateur le plan de sa leçon. Il fallait le poursuivre pour obtenir quelques renseignements incomplets, mais suffisant à un aide aussi dévoué et aussi intelligent. Pendant la leçon, Salet attentif et prompt, savait toujours s'arranger pour que l'expérience fût prête au moment voulu ; il la rappelait au besoin au professeur, capable de l'oublier dans le feu de sa démonstration. Il avait en même temps à veiller sur le maître, à lui mettre en main ce qu'il fallait pour l'expérience voulue, et à le lui retirer à temps une fois qu'il avait servi, car dans son animation, Wurtz oubliait souvent qu'il tenait un objet pouvant devenir dangereux et il le brandissait, dans ses grands gestes, au risque de blesser, ou au moins d'asperger ses auditeurs et lui même.

Salet remplit cette tâche avec succès, d'abord à la Faculté de Médecine, puis à la Sorbonne, lorsque la chaire de chimie organique y fut créée pour Wurtz (1875). Là, les difficultés furent encore plus grandes. Le décret qui institua la chaire n'avait donné au nouveau professeur aucun laboratoire pour la préparation du cours, et pendant plusieurs années, il fallut faire celle-ci à l'Ecole de Médecine, et transporter pour chaque leçon, appareils et produits à la Sorbonne. La bonne volonté de Salet ne fut pas refroidie par ces difficultés, dont les nombreux auditeurs de l'éloquent professeur ne purent pas s'apercevoir. D'ailleurs, à cette époque, celui-ci attachant sans doute une importance plus grande à son cours, dans lequel il pouvait enseigner les théories nouvelles à de futurs licenciés, donnait plus de temps à son préparateur, et des indications plus précises sur le plan de ses leçons.

Depuis longtemps, le besoin se faisait sentir, dans nos Facultés des Sciences, d'un enseignement plus vivant, plus intime, et en même temps plus varié que celui des cours magistraux, si bien que ceux-ci fussent faits. On pensa d'abord à rétablir l'agrégation, tombée en désuétude, et dont MM. Bertrand, Péligot et Vieille sont restés pendant bien des années les titulaires platoniques.

Lorsqu'un nouveau concours fut annoncé, Salet s'empressa de se faire inscrire. Mais, peu après, la création d'agrégés fut transformée en celle de maîtres de conférences, et Salet fut nommé maître de conférences de chimie organique (1878). Il remplit ces fonctions jusqu'à l'année dernière, complétant de la manière la plus heureuse l'enseignement des professeurs, forcément incomplet à cause de l'abondance des matières.

En 1884, lorsque Wurtz fut enlevé à l'affection de ses élèves, et à l'admiration du monde savant, Salet fut chargé d'achever le cours à peine commencé de l'éloquent professeur. Il s'acquitta de cette tâche difficile de la manière la plus honorable, et eût eu certainement autant de chances pour la continuer, que le méritait sa parfaite compétence, si ses travaux ne s'étaient de plus en plus spécialisés du côté de la physico-chimie.

Il avait obtenu, depuis quelque temps déjà, de remplacer une partie des conférences de chimie organique, par des leçons de spectroscopie et de photochimie. Il avait réussi à organiser un laboratoire où plusieurs savants français ou étrangers étaient venus se perfectionner dans les méthodes spectroscopiques, ou faire sous sa direction des recherches photochi-

miques. Je citerai seulement M. Stroobant, astronome belge, M. Eginitis, directeur de l'Observatoire d'Athènes, M. Deslandres, astronome à l'Observatoire de Paris, M. Denys Cochin, député, M. le comte A. de Gramont. Ces deux derniers travaillaient encore au laboratoire, au moment de la mort de Salet ; celui-ci les avait entretenus dans ses derniers jours de plusieurs projets de travaux devant être réalisés avec leur collaboration.

L'enseignement de Salet relatif à la spectroscopie, a été condensé par lui dans un beau volume publié en 1888 chez Masson. Celui-ci devait être complété par un autre, traitant des spectres d'absorption, des spectres ultra-rouges et ultra-violets, de la spectroscopie céleste et de la spectroscopie théorique. De nombreuses notes avaient été préparées pour ces diverses parties ; mais il est bien douteux qu'il soit possible maintenant d'achever l'ouvrage qu'il eût été si désirable de voir paraître. Salet ne l'avait pas perdu de vue, et lorsqu'il avait obtenu enfin d'être chargé d'un cours de physico-chimie (1893), il avait compté terminer son ouvrage, tout en préparant certaines de ses leçons.

Il n'en a malheureusement pas été ainsi, et le cours commencé en mars 1894 avec un succès qui allait en grandissant, auprès de l'auditoire nécessairement restreint que peuvent attirer les leçons sortant du cadre strict des programmes d'examen, fut interrompu par une indisposition du professeur, à la veille des vacances de Pâques. Celles-ci n'étaient pas terminées, que l'indisposition se changea en un mal foudroyant, et que Salet, se rendant parfaitement compte de la gravité de son état, s'écriait : « Mon pauvre cours, je ne le finirai pas. »

A tous les regrets que nous laisse le savant distingué, l'ami excellent et sûr, se joint le douloureux sentiment que fait éprouver une œuvre utile et belle entreprise avec courage continuée avec foi et désintéressement, et interrompue par la mort implacable alors qu'il semblait indispensable qu'elle vécût quelque temps encore pour se consolider définitivement.

Puisse le cours de physico chimie commencé avec une compétence si grande par Salet être repris sans une trop longue interruption et la Faculté ne pas être privée définitivement d'un enseignement si nécessaire.

CONTRIBUTIONS CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES A L'ÉTUDE DE L'ÉPURATION SPONTANÉE DES FLEUVES

Par **M. le Docteur Th. Bokorny**

(*Chemiker-Zeitung*, Nos 2, 3, 4 et 5, Année 1894).

(1) L'épuration spontanée des fleuves est un fait établi depuis plusieurs années. Pettenkofer et ses élèves l'ont constaté à plusieurs reprises sur l'Isar, notamment au cours de l'hiver de 1890 (2), où le niveau de cette rivière était un des plus bas qui aient jamais été observés, et à l'époque où l'Isar recevait déjà à peu près la moitié des vidanges de la ville de Munich. A quelques heures en aval de Munich (près Freisinig) le dosage des matières organiques contenues dans les eaux de ce fleuve, par le permanganate de potasse, a exigé 0 gr. 00164 d'oxygène par litre d'eau, tandis qu'en amont de Munich (près Thalkirchen), la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique était de 0 gr.00137 par litre. La teneur en substances organiques de l'eau de l'Isar, prise à une distance peu considérable en aval de Munich, n'était donc presque pas supérieure à celle de l'eau prise en amont.

Un autre exemple d'épuration spontanée montre, d'après les recherches d'Hulwa, l'Oder à Breslau. A Dyherrenfurth, situé à 32 kilomètres en aval de Breslau, l'eau de cette rivière était, au point de vue chimique et bactériologique, à peu près identique à l'eau prise en amont des embouchures des canaux.

Par le déversement des vidanges, des eaux de fabrique etc., l'eau d'un fleuve peut être contaminée *organiquement* de trois manières différentes : 1° par des matières organiques dissoutes ; 2° par des bactéries et d'autres organismes inférieurs ; et 3° par des fragments de tissus organiques, tels que des fibres végétales, des fragments de peau etc. Je ne m'occuperai dans le présent mémoire, que de la première catégorie d'impuretés.

En ce qui concerne les bactéries, je ferai seulement remarquer que, dans les fleuves, elles trouvent des conditions d'existence peu favorables, et périssent en majeure partie, fait que H. Büchner (3) attribue à l'action bactéricide de la lumière. Pour ce qui est des fragments de végétaux et d'animaux, on peut tenir pour certain qu'ils sont dévorés par les êtres, petits et grands, qui peuplent les fleuves et les purifient de cette façon.

---

(1) Voir, sur le même sujet, la remarquable étude de M. Cazeneuve, dans la livraison de Juin 1890, du *Moniteur Scientifique*, p. 579. (2) *Arch. f. Hygiène*, t. XVII, pp, 719 à 804. (3) *Ibid.*, 1891.

Les substances organiques dissoutes sont extraites de l'eau, principalement par des plantes aquatiques vertes, comme on le verra par la suite. Sur le conseil de Pettenkofer, M. O. Loew et l'auteur, qui avaient déjà fait des recherches étendues sur l'assimilation des matières organiques par les végétaux, ont entrepris l'étude de l'influence que les plantes aquatiques vertes peuvent exercer sur l'épuration des eaux.

Expériences avec des algues

Pour déterminer la valeur nutritive de différentes substances organiques, on a placé les plantes en expérience, à la lumière et en l'absence d'acide carbonique, dans des solutions nutritives qui contenaient 0,1 0/0 de la substance organique particulière.

L'apparition d'amidon dans les plantes préalablement privées de leur amidon, était considérée comme un signe de nutrition ; comme signes auxiliaires, on avait l'augmentation du poids de la matière sèche de la plante, et la diminution de la quantité de substance organique dans la solution nutritive. L'intervention de champignons doit être rigoureusement exclue, vu que ceux-ci produisent de l'acide carbonique qui pourrait être assimilé par les plantes. De cette manière, l'auteur a pu démontrer, il y a quelque temps, que les *Spirogyres* et les *Zygnèmes* peuvent se nourrir d'aldéhyde formique (sous forme de sa combinaison double avec le bisulfite de soude), et aussi d'alcool méthylique, de glycérine et de glycol éthylénique.

Plus récemment, j'ai fait les expériences suivantes :

Paraldéhyde. — J'ai préparé des solutions de paraldéhyde à 1 pour 500, à 1 pour 5.000, à 1 pour 20,000, et à 1 pour 50.000, et j'y ai introduit des filaments de *Spirogyra maxima* préalablement privés d'amidon. Après 24 heures d'exposition à la lumière, dans une atmosphère exempte d'acide carbonique, toutes les algues mises en expérience ont péri. Des algues témoins placées dans de l'eau distillée, sont restées saines, mais naturellement ne contenaient pas d'amidon. Le paraldéhyde a donc donné un résultat négatif, comme l'aldéhyde formique.

Ether acétylacétique. — Cet éther donne des résultats positifs, si l'on opère en solution très étendue. Abandonnées pendant 24 heures, dans une solution à 1 pour 5,000 (à la lumière et en absence de CO^2), des filaments de *Spirogyra setiformis* privés de leur amidon, ont montré dans leurs cellules une accumulation notable de cet hydrate de carbone, tandis que les témoins abandonnés dans de l'eau pure étaient restés exempts d'amidon.

Erythrite. — Cet alcool tétravalent est peu utilisable pour la nutrition des algues, comme pour celle des Phanérogames. Dans une solution à 1 pour 500, des spirogyres sont restées saines, mais en 24 heures elles n'ont point fait d'amidon, malgré une forte irradiation. Il se peut que cet alcool ne pénètre pas dans les cellules vivantes, car d'après sa constitution, il devrait être bien assimilé par les plantes.

En ce qui concerne les acides de la série grasse, des expériences ont été faites avec les acides acétique, propionique, lactique, malique, butyrique, tartrique, baldrianique, succinique, aspartique, citrique et glyoxalique.

Acide acétique. — Suivant Naegeli, l'acide acétique est, dans la classe des composés carbonés, le terme le plus bas qui puisse servir d'aliment aux champignons et aux algues.

Des spirogyres ont été placées dans une solution à 0,1 p. 100 d'acétate de chaux, (1) obtenu en neutralisant de l'acide acétique par de l'eau de chaux, et abandonnées pendant trois jours à la lumière diffuse et à basse température. Le troisième jour, la culture était admirablement belle; Les filaments se sont étendus uniformément dans la solution, ce qui n'arrive que lorsque la nutrition est bonne, et montraient au microscope une accumulation notable d'amidon dans toutes les cellules. Même après quinze jours de séjour dans cette solution nutritive, en l'absence d'acide carbonique, la culture était encore tout aussi belle. Par une nutrition insuffisante, elle aurait déjà péri depuis longtemps. Les plantes-témoins (placées dans le même exsiccateur, dont le fond était couvert d'une solution concentrée de potasse caustique), ne contenaient pas une trace d'amidon le troisième jour. En répetant cette expérience, j'ai obtenu le même résultat. Comme dans chacune de ces deux expériences, l'absence de champignons était constatée, on peut admettre avec certitude que la formation d'amidon était due à la présence d'acide acétique, et non à de l'acide carbonique produit par des champignons. Etant donné que l'acide acétique et les cinq autres acides gras qui suivent, se produisent en quantité considérable dans la putréfaction des matières organiques, le fait de l'assimilation de l'acide acétique par les algues ne laisse pas de présenter quelque intérêt, au point de vue de l'épuration des eaux.

Acide propionique. — A une solution à 0,1 p. 100 d'acide propionique, on a ajouté, au moyen d'une burette, de l'eau de chaux jusqu'à réaction neutre, et une trace de phosphate monopotassique. Dans cette solution, j'ai cultivé (à la lumière et en l'absence de CO^2) des spirogyres préalablement privées de leur amidon, et ensuite, une espèce de *Cladophora*. Au bout

(1) L'acide acétique libre nuirait aux plantes en raison de son acidité.

de trois jours, les filaments étaient morts. Une certaine quantité d'amidon semblait s'être formée, mais elle était de beaucoup plus petite que dans les cas d'acide acétique, d'acide lactique, etc. L'acide propionique semble donc être un mauvais aliment.

Acide lactique.— Dans une solution à 0,1 p. 100 d'acide lactique (de fermentation), neutralisée par de l'eau de chaux, tous les filaments de spirogyres ont montré, au bout de deux jours, une accumulation notable d'amidon. L'absence de champignons était constatée. Les algues présentaient un bel aspect, ce qui dénotait déjà une bonne nutrition.

Acide butyrique. — Les expérinces avec cet acide ont donné des résultats positifs. Dans une solution à 0,1 p.100, neutralisée par de l'eau de chaux, et additionnée d'une petite quantité de phosphate monopotassique, les spirogyres sont restées en partie vivantes, et montraient une accumulation considérable d'amidon.

Acide succinique. — Employé en solution à 0,1 p. 100, neutralisée par de l'eau de chaux, cet acide a déterminé la formation de quantités considérables d'amidon. Les filaments présentaient un très bel aspect. Loew avait déjà démontré antérieurement que l'acide succinique peut servir d'aliment aux plantes.

Acide baldrianique. — Cet acide a également donné un résultat positif. Dans une solution à 0,1 p. 100, neutralisée par de l'eau de chaux, des filaments de *Spirogyra* se sont bien conservés, et montraient des dépôts d'amidon dans quelques-unes de leurs cellules. La *Spirogyra nitida* avait surtout accumulé de l'amidon, tandis que la *Spirogyra majuscula* avait assimilé moins d'acide baldrianique. Dans d'autres expériences, par exemple, avec la leucine, la seconde algue a accusé une meilleure assimilation, ce qui prouve que le choix des espèces végétales employées pour les expériences n'est pas toujours indifférent.

Tandis que les acides qui viennent d'être énumérés possédaient tous, à un degré plus ou moins marqué, des propriétés nutritives, les alcools correspondants ne m'ont pas donné, dans mes expériences antérieures (1), de résultat positif. Des filaments, cultivés dans des solutions à 0,2 p. 100 d'alcool *propylique*, d'alcool *isopropylique*, d'alcool *butylique*, d'alcool *isobutylique*, de *triméthylcarbinol* et d'alcool *amylique*,à la lumière,et en l'absence d'acide carbonique, n'ont pas formé d'amidon, bien qu'ils se soient conservés pendant un espace de temps assez long, inaltérés dans ces solutions. En ce qui concerne l'alcool *éthylique*, le résultat a été douteux. Il se peut qu'avec ces alcools, les algues puissent produire de l'amidon, si on continue les expériences plus longtemps que je ne l'avais fait (quatre à six heures). Comme les spirogyres forment de l'amidon,même dans une solution à 0,05 p. 100 de phénol, il faut bien admettre que les alcools de la série grasse doivent aussi posséder quelque valeur nutritive.

Acide aspartique. — Il y a plusieurs années, Loew (2) avait démontré que l'acide aspartique peut servir d'aliment aux algues. Mes expérinces personnelles, récemment instituées, ont confirmé ce fait. Des filaments de spirogyre ont formé, dans l'espace de deux jours, des quantités notables d'amidon,dans une solution à 0.1 p 100 de cet acide neutralisée par la chaux.

Dans les expériences avec cette substance, ainsi qu'avec quelques autres (leucine, tyrosine, asparagine, etc.), il est bon d'opérer à basse température, et de ne pas donner à l'expérience une durée trop étendue,pour éviter l'intervention des champignons. L'acide aspartique constitue un excellent aliment pour ces champignons, qui y trouvent à la fois une source de composés carbonés et de composés azotés.

Acide citrique. — Dans une solution à 0,1 p. 100 d'acide citrique, neutralisée par de l'eau de chaux, des spirogyres ont formé, en trois jours, des quantités notables d'amidon, comme l'a indiqué la réaction microchimique à l'aide de l'iodure de potassium ioduré. Même après dix jours d'expérience, les algues étaient encore vivantes; mais des champignons avaient déjà fait leur apparition dans les solutions nutritives.

Acide tartrique. — J'ai d'abord employé cet acide à l'état libre. Toutes mes expériences ont échoué, à cause de l'acidité du liquide nutritif à laquelle la plupart des algues sont très sensibles. Même en solution très étendue, l'acide ne tarde pas à tuer les plantes en expérience.

On concoit que, dans ces conditions, il n'y ait pas eu formation d'amidon. La transformation de l'acide carbonique ou de substances organiques en amidon, est un processus vital qui cesse,dès que la mort de la plante survient. C'est aussi pour cette raison qu'il ne faut pas employer, pour les expériences de nutrition, de solutions à 70 jusqu'à 90 0/0 (par exemple, d'alcool méthylique), comme l'ont fait quelques expérimentateurs. Dans des solutions aussi concentrées, les cellules végétales meurent.

Les expériences avec l'acide tartrique libre ayant échoué, je me suis servi d'une solution de bitartrate de chaux. A une solution à 0,1 0/0 de ce sel, j'ai ajouté du phosphate dipotassique (0,1 0/0) pour avoir une réaction neutre. Dans une solution nutritive ainsi préparée, des

(1) Dans cette expérience, comme dans les suivantes, les cultures d'algues ont été gardées dans une chambre froide (5 à 8° C.), pour éviter le développement des champignons.

(2) *Landw. Versuchsstat.*, 1889.

spirogyres ont accusé en 2 jours une formation notable d'amidon, tandis que des plantes témoins n'en contenaient pas trace. Les filaments des premières étaient bien développés et sains, tandis que les dernières étaient rabougries. L'acide tartrique étant classé par Loew et Naegeli comme un aliment de 3e ordre pour les champignons (à côté de l'acide citrique, de l'acide succinique, et de l'asparagine), il est intéressant de constater que cet acide constitue aussi une bonne source de composés carbonés pour les algues.

Acide malique — Dans une solution à 0,1 0/0 de bimalate de chaux, neutralisée par du phosphate dipotassique, des spirogyres préalablement privées d'amidon ont poussé vigoureusement, tandis que les algues témoins, abandonnées dans l'eau pure, ont péri. Au bout de trois jours, les filaments des plantes cultivées dans la solution nutritive, contenaient de grandes quantités d'amidon, et présentaient un aspect tout à fait normal. Ceux des plantes témoins étaient complètement exempts d'amidon.

Les expériences faites avec l'acide libre ont donné un résultat négatif, comme dans le cas de l'acide tartrique. L'acidité exerce une action nuisible sur le protoplasma, en le tuant, ou en le ramenant à un état où aucune assimilation n'est possible.

La façon dont les acides mentionnés plus haut se transforment en hydrates de carbone, ne peut qu'être soupçonnée. Probablement, il se forme tout d'abord le groupe CHOH qui nécessite sans doute l'oxydation des groupes CH^3 et CH^2. L'oxygène en excès dans le groupe carboxyle COOH peut être utilisé à cet effet. Dans beaucoup de cas, un surplus d'oxygène doit être nécessaire. Il est inadmissible que la molécule entière des acides respectifs puisse se transformer en hydrate de carbone. La composition de quelques-uns des acides et la diversité des substances qui peuvent être transformées en amidon par les plantes, s'y opposent dans une grande mesure. Toutefois, la molécule d'acide subit une désagrégation profonde avant de servir à la construction de la molécule d'amidon.

Sucre de canne. — Klebs (1) a démontré que le sucre de canne peut être assimilé par les algues. En cultivant des zygnèmes *à l'obscurité,* dans une solution à 10 0/0 de sucre de canne, il a réussi à les conserver vivantes pendant plus de 6 mois. Par des expériences personnelles, je me suis convaincu que des spirogyres peuvent prospérer (à la lumière et en l'absence de CO^2) dans une solution à 0,2 0/0 de sucre de canne. Dans une expérience récente, un lot de spirogyres privées de leur amidon a été divisé en deux portions : l'une a été placée dans une solution exclusivement minérale et exempte de potassium, l'autre a été cultivée dans une solution nutritive pareille, mais additionnée de 0,5 0/0 de sucre de canne. Au bout de deux jours, les premières algues étaient totalement exemptes d'amidon, tandis que les secondes en renfermaient un dépôt considérable.

Parmi les corps amidés, on a fait des expériences avec l'urée, le glycocol, la leucine, la créatine, l'hydantoïne, l'uréthane etc., bien entendu, au point de vue de leur aptitude à servir de source de matières carbonées pour les plantes. Il est *à priori* probable qu'ils peuvent aussi fournir de l'azote assimilable aux plantes vertes.

Urée. — O. Lœw et l'auteur (2) ont fait, il y a quelques années, des recherches sur la valeur nutritive de l'urée pour les algues. Il s'est trouvé que dans une solution à 0,2 0/0, les spirogyres ne se développaient pas. Au bout de 5 jours, les filaments étaient presque morts, les bandes chlorophylliennes étaient vides d'amidon, contractées et souvent déchirées. Le plasma incolore était pour la plupart intact, quelquefois contracté, mais granulé par-ci, par-là. Cultivées dans une solution à 0,2 0/0 de *sulfo-urée,* les algues étaient près de mourir au bout de quelque temps, mais contenaient encore de l'amidon dans nombre de cellules. Les algues n'ayant pas mieux réussi dans une solution à 0,1 0/0 d'urée, j'ai opéré sur des solutions plus étendues. J'ai préparé une solution froide à 0,5 0/0 d'urée, que j'ai traitée par quelques gouttes d'une solution de phosphate mono-potassique. Dans cette solution, des filaments de spirogyre sont restés vivants pendant plusieurs jours. Le troisième jour, les cellules contenaient des quantités considérables d'amidon, mais moins que celles des filaments cultivés en même temps que les précédents dans une solution de tyrosine. Les cultures ne renfermaient pas de champignons ; l'atmosphère de l'exsiccateur où étaient placées les algues était exempte d'acide carbonique. L'urée étant une des principales impuretés qui souillent les fleuves, le fait que je viens de rapporter présente un grand intérêt pratique.

Glycocol. — Dans une solution à 0,1 0/0 de glycocol, neutralisée par de l'eau de chaux et additionnée d'une petite quantité de phosphate monopotassique, des spirogyres ont formé en 3 jours des dépôts considérables d'amidon dans tous les filaments.

Leucine. — Même résultat qu'avec le glycocol. Pour les champignons, la leucine est une substance nutritive de deuxième ordre (Naegeli et Loew).

Créatine, hydantoïne et uréthane. — Dans des solutions à 0. 2 0/0 de ces substances, des spirogyres se développent très bien, comme l'ont démontré depuis un certain temps

(1) *Berichte d. d. Bot. Ges.*, 1886. (2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1887.

O. Loew et l'auteur (1). Les deux premières substances ont une valeur nutritive plus grande que l'uréthane et la leucine. « L'action favorable de la créatine et de l'hydantoïne est sans doute due à l'état particulier du groupe CH^3 qu'elles renferment ; la valeur inférieure que l'uréthane et la leucine possèdent au point de vue nutritif, tient à ce que leur groupe CH^3 est plus difficile à séparer. » (O. Loew.)

Triméthylamine. — Dans une solution à 0,05 0/0 de triméthylamine, neutralisée par de l'acide sulfurique très étendu (2), une culture de spirogyre s'est bien conservée pendant trois jours, mais n'a pas formé d'amidon. Ce n'est qu'au bout de 8 jours que l'amidon a fait son apparition dans les cellules (pas de champignons).

Parmi les corps aromatiques étudiés au point de vue spécial qui nous occupe, je mentionnerai en première ligne la tyrosine, qui se rattache aux corps amidés dont je viens de parler.

Tyrosine. — J'ai fait dissoudre de la tyrosine dans l'eau, de façon à avoir une solution à 0.1 0/0. (Cette substance se dissout dans 150 parties d'eau bouillante, mais dans l'eau froide, elle est beaucoup moins soluble ; par le refroidissement de la solution à 0.1 0/0, il se sépare une petite quantité de tyrosine en aiguilles à éclat soyeux. La solution sur laquelle j'ai opéré contenait donc un peu moins de 0.1 0/0 de tyrosine). A cette solution, j'ai ajouté une petite quantité de phosphate monopotassique, et j'ai traité la liqueur très acide obtenue, par de l'eau de chaux jusqu'à réaction faiblement acide. Dans cette solution, des spirogyres sont restées pendant de nombreux jours parfaitement vivantes ; au bout de deux jours, tous les filaments montraient des dépôts d'amidon. Comme la tyrosine est, elle aussi, un produit de putréfaction normal, le fait qu'elle peut être assimilée par des algues vertes mérite d'être signalé.

Acide phénylacétique. — Cette substance qui possède une odeur très forte se forme souvent, lors de la putréfaction des liquides organiques. Des spirogyres cultivées dans une solution à 0.1 0/0 d'acide phénylacétique, neutralisée par de l'eau de chaux et additionnée d'une petite quantité de phosphate monopotassique, ont pour la plupart péri. Déjà, au bout de deux jours, les filaments se trouvaient dans un état très proche de la mort. Naturellement, pas une trace d'amidon n'a été formée par les plantes dans ce liquide vénéneux.

Acide hydrocinnamique. — Cet acide a donné un résultat analogue au précédent. En solution neutralisée à 0.1 0/0 il tue les algues. Cependant, il ne semble pas être un poison bien fort pour les champignons. Dans la solution nutritive qui contenait les spirogyres, des cultures abondantes de champignons s'étaient développées au bout de trois semaines ; la même solution abandonné à elle-même en l'absence de spirogyres, ne renfermait que quelques moisissures. L'acide hydrocinnamique n'empêche donc pas le développement des champignons.

Indol et scatol. — L'indol et le scatol sont aussi des produits de putréfaction normaux, et à ce titre, ils ont éte compris dans l'étude qui nous occupe. Dans une solution à 0 05 0/0 d'indol, traitée par une petite quantité de phosphate monopotassique, des spirogyres ont péri au bout d'un jour. La gaîne plasmatique des cellules était contractée, et celles-ci ne renfermaient pas trace d'amidon. Le scatol est très peu soluble dans l'eau, et une partie de cette substance, employée pour faire une solution à 0.05 0/0, est restée indissoute. Mais, même dans la solution très étendue ainsi obtenue, les algues (spirogyres et diatomées) étaient mortes au bout de deux jours. Les cellules ne contenaient pas d'amidon.

L'indol et le scatol sont donc des poisons violents pour les algues, et ne peuvent par conséquent être enlevés à l'eau par la végétation ; du moins en est-il ainsi pour les concentrations qui viennent d'être indiquées. Il se peut cependant qu'à l'état très étendu, ils soient assimilés par les plantes.

Peptone. — La composition même de la peptone, et le fait qu'elle constitue un excellent milieu nutritif pour les bactéries, laissait prévoir qu'elle peut aussi servir d'aliment aux algues. Une expérience instituée avec une solution à 0.1 0/0 de peptone (additionnée d'une petite quantité de phosphate monopotassique), a démontré que des spirogyres y prospéraient, et formaient de grandes quantités d'amidon. Pour éviter le développement des champignons, l'expérience a été opérée à basse température. Néanmoins, au bout de trois jours, la solution montrait le trouble caractéristique dû à la présence de champignons, et à partir de ce moment, la formation de l'amidon ne pouvait, naturellement, être attribuée avec certitude à la présence de la peptone, les champignons produisant de l'acide carbonique. Mais la formation de dépôts d'amidon, au cours des deux premiers jours, était dejà suffisamment concluante.

Phénol. — Dans une solution de phénol (additionnée d'une petite quantité de phosphate monopotassique), qui, suivant O. Lœw et Naegeli, est un mauvais aliment pour les champignons, des filaments de spirogyres sont restés vivants pendant 5 jours. Le cinquième jour, les filaments renfermaient des quantités appréciables d'amidon, tandis que les algues-témoins présentaient un aspect beaucoup plus mauvais, et ne renfermaient pas d'amidon.

---

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1887, t. XXXVII, p. 279. (2) Suivant Naegeli et Loew, la triméthylamine est pour les champignons une source de matières carbonées de 6me (dernier) ordre.

Acide quinique. — L'expérience avec l'acide quinique libre, expérience effectuée depuis des années, mais non encore publiée, a donné des résultats négatifs. Dans une solution à 1 pour 1000, des filaments de *Spirogyra setiformis* ont péri dans l'espace de 10 heures. Dans une solution à 1 pour 10,000, la mort des algues est survenue au bout de 24 heures. Pas d'amidon dans aucun de ces cas. (Pour les champignons, l'acide quinique libre est un aliment carboné de quatrième ordre.)

La *méthyloxyquinizine*, l'*aniline*, *la pyridine* et l'*antipyrine*, avaient déjà été essayées antérieurement par O. Lœw et l'auteur (1). Elles déterminent la granulation des cellules, et doivent être considérées comme de véritables poisons. Peut-être, par une très grande dilution, leur action est-elle plus favorable.

Il est donc démontré expérimentalement qu'un grand nombre de substances organiques peuvent directement être assimilées par les algues vertes. Placées dans des solutions de ces substances, variant de 0,2 à 0,05 °/₀, les algues forment de l'amidon en l'absence de l'acide carbonique.

Jusqu'ici, les substances suivantes ont donné des résultats positifs : alcool méthylique, aldéhyde formique-bisulfite de soude, méthylal, glycol, acide glyoxalique, glycérine, sucre de canne, éther acétylacétique, *acide acétique*, acide propionique, *acide lactique*, *acide butyrique*, acide succinique, acide aspartique, *acide baldrianique*, acide malique, acide tartrique, acide citrique, *urée*, *glycocol*, *leucine*, créatine, hydantoïne, uréthane, *triméthylamine*, *tyrosine*, *peptone*, phénol. On voit que toute une série de produits de putréfaction peut être transformée par les algues.

Avec quelques-unes de ces substances, l'assimilation par les algues a été démontrée : 1° par l'apparition d'amidon dans les cellules ; 2° par l'augmentation du poids de la matière sèche ; et 3° par la diminution de la quantité de matière organique dans la solution nutritive.

Pour effectuer la nutrition des algues par les substances organiques qui viennent d'être énumérées, il est utile, et quelquefois indispensable, de faire intervenir la lumière. Celle-ci semble beaucoup favoriser l'édification des hydrates de carbone avec des composés carbonés inférieurs. (Les expériences avec l'aldéhyde formique-bisulfite de soude et le méthylal ont démontré que la condensation de l'aldéhyde formique est particulièrement favorisée par la lumière. La lumière est donc nécessaire, non seulement pour la réduction de l'acide carbonique en aldéhyde formique, mais encore pour la transformation de cet hydrate de carbone simple en corps plus complexes).

Dans les expériences effectuées à l'obscurité, il ne faut pas s'attendre à obtenir un résultat positif dans un espace de temps relativement court, vu que, dans les expériences instituées à la lumière, un temps couvert suffit déjà pour retarder considérablement l'assimilation. D'autre part, il ne faut pas exposer les plantes en expérience à la lumière solaire directe, (surtout en été), une lumière trop intense exerçant souvent une action nuisible sur les plantes.

La présence de sels de potassium est très favorable. C'est pour cette raison que, dans les expériences décrites plus haut, on a ajouté du phosphate monopotassique aux solutions nutritives.

Expériences avec des diatomées.

Les expériences avec des diatomées, qui peuvent aussi jouer un rôle dans l'épuration des fleuves, ont démontré que ces plantes peuvent assimiler le *glycocol*, l'*acide lactique*, l'*acide butyrique*, l'*acide aspartique*, l'*acide citrique*, l'*acide succinique*, l'*acide acétique* et l'urée. Cependant elles transforment ces substances, non en amidon, mais en corps gras.

Expériences avec des phanérogames

Au point de vue de la nutrition des plantes vertes par diverses substances organiques, les phanérogames ont principalement été étudiées par Böhm (2), A. Meyer (3), E. Laurent (4), Schimper (5) et quelques autres. Des expériences ont été faites avec les substances suivantes : *dextrose*, *lévulose*, *galactose*, *sucre de lait*, *maltose*, *inosite*, *raffinose*, *mannite*, *dulcite*, *érythrite*, *glycérine*.

Les auteurs plaçaient des fragments de feuilles privées d'amidon, dans des solutions de 10 à 20 0/0 de substances organiques, abandonnaient les essais pendant 10 à 20 jours à l'obscurité, et recherchaient ensuite si l'amidon s'était formé dans les cellules des feuilles. Les solutions nutritives très concentrées devaient pénétrer dans les tissus intérieurs des feuilles par les surfaces coupées et les déchirures, ce qui, dans un tissu contenant de l'air, ne se produit, comme on sait, que très lentement. Ensuite, les cellules étaient entourées de liquides, tandis que dans la feuille normale, elles sont baignées par l'air. Les conditions de ces expériences différaient donc considérablement des conditions normales. Malgré cela, dans beaucoup de cas, on a pu observer la formation d'amidon. Dans une solution à 10 0/0 de lévulose, la plupart des feuilles forment, suivant A. Meyer, de l'amidon. Il en est de même pour

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1887, t. XXXVI, p. 281.
(2) *Bot. Zeitung*, 1883. (3) *Ibid.*, 1886. (4) *Ibid.*, 1885. (5) *Sur la formation d'amidon*, Bruxelles, 1888.

les solutions de dextrose, bien que, dans ce dernier cas, l'amidon se forme en quantités moins abondantes que dans le premier. Comme, d'après A. J. Schimper, ces deux matières sucrées se forment en premier lieu, lors de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes, il est tout naturel que, dans une alimentation artificielle, celles-ci puissent les transformer en amidon. Il serait presque surprenant qu'elles ne le fissent pas. Placées dans une solution de sucre de canne, les feuilles des phanérogames forment également de l'amidon. Suivant A. Meyer, il n'y a qu'un nombre restreint de feuilles qui assimilent la galactose. E. Laurent a démontré que les pousses de pommes de terre, placées dans une solution de galactose, accumulent de l'amidon dans leurs cellules. En ce qui concerne le sucre de lait, les opinions sont divisées. Suivant A. Meyer, les feuilles des phanérogames ne sont pas capables de l'assimiler, tandis que E. Laurent affirme que les feuilles de pommes de terre le transforment en amidon. Tous les deux attribuent une valeur nutritive à la maltose, et n'en reconnaissent aucune à l'inosite et à la raffinose.

Laurent et Meyer ont trouvé que les alcools hexatomiques, la mannite et la dulcite, peuvent être assimilés par les phanérogames.

Par contre, avec l'alcool tétratomique, l'érythrite, ils ont obtenu un résultat négatif, ce qui est en accord avec mes expériences personnelles sur les algues. Dans une solution à 1 pour 500 d'érythrite, des spirogyres n'ont formé d'amidon, ni au bout de 10 heures, ni au bout de 24 heures, ni au bout de 48 heures.

A. Stutzer a étudié la valeur nutritive des acides tartrique, oxalique et succinique par rapport aux phanérogames. Il a constaté que les plants germés de *Brassica rapa*, exposées à la lumière dans une bouillie faite avec une matière organique (par exemple, du tartrate de chaux), avec la solution nutritive de Nobbe et du sable quartzeux, et recouvertes d'une cloche pour empêcher l'arrivée de l'acide carbonique, ont éprouvé une augmentation notable de leur matière sèche (jusqu'à 200 0/0). L'acide oxalique et l'acide tartrique ont été fournis à l'état de sels calciques, et l'acide succinique, à l'état de sel ferrique. L'acide tartrique a donné le meilleur résultat. Il a déterminé une augmentation de matière sèche, indépendamment de la présence ou de l'absence d'une lessive de potasse sous la cloche. L'acide oxalique n'a produit d'augmentation de matière sèche, que lorsque la cloche ne contenait pas de potasse caustique. Stutzer explique cette différence, en admettant que l'acide tartrique est assimilé directement, tandis que l'acide oxalique est d'abord transformé en acide carbonique, que la potasse caustique soustrait aux plantes. Du résultat obtenu avec l'acide tartrique, Stutzer tire la conclusion que ce n'est pas la théorie de l'assimilation de Baeyer qui est exacte, mais bien la vieille théorie de Liebig suivant laquelle les acides constituent le premier produit d'assimilation de l'acide carbonique par les plantes. Cependant, les expériences de Stutzer ne sont concluantes à aucun point de vue, pas même à celui de la valeur nutritive de l'acide tartrique. Il n'a pris aucune précaution pour éviter le développement de champignons qui pouvaient transformer les acides organiques en acide carbonique assimilable par les plantules. Les plantes en expérience sont restées pendant 32 à 35 jours dans la bouillie. L'intervention de bactéries était dans ce cas d'autant plus probable, que l'acide tartrique est un excellent aliment carboné pour les champignons. D'ailleurs, l'acide tartrique peut avoir été utilisé en partie pour la nutrition directe des plantes, ce qui expliquerait l'augmentation de la matière sèche, malgré la présence de la lessive de potasse.

J'ai montré plus haut que l'acide tartrique est assimilé par les algues.

Bassler(1) a constaté que les plants de maïs croissent mieux dans des solutions nutritives, lorsque l'azote leur est offert à l'état d'asparagine, que dans le cas où il se trouve à l'état d'azotate de potasse. L'excédent d'azote fixé s'élevait, dans le premier cas, à 15,7 0/0, en admettant qu'au début de l'expérience, les plantes renfermaient la même quantité d'azote. Dans les conditions où les expériences ont été effectuées, la décomposition éventuelle de l'asparagine par des bactéries était impossible. La solution d'asparagine fraîchement préparée était offerte tous les jours pendant quelques heures aux plantes, indépendamment de la solution.

Ces expériences prouvent que les plantes sont capables de s'assimiler facilement l'azote de l'asparagine. Mais, après la soustraction du groupe AzH^2, les plantes peuvent aussi utiliser le résidu carboné. J'ai montré plus haut que les algues, nourries à l'asparagine, forment de l'amidon. Mes expériences personnelles sur la nutrition des phanérogames par différentes substances organiques, ont été faites avec des plantes entières dont les racines plongeaient dans des solutions nutritives.

Glycérine. — Des cultures de *Lemna* (lentille des marais) se nourrissent très bien de glycérine, même à l'obscurité. Une culture de cette plante a été partagée en 4 portions de 10 grammes chacune. Les deux premières portions ont été employées pour le dosage de la matière sèche, et ont donné respectivement 0 gr 42 et 0 gr 43. Des deux portions restantes, l'une a été placée dans une solution à 0.1 0/0 de glycérine additionnée de la solution nutritive minérale,

(1) *Landw. Versuchsstat.*, t. XXXIII, p. 23.

l'autre dans la solution minérale seule. Au bout de 16 jours, le dosage de la matière sèche a donné 0 gr 75 dans le premier cas, et 0 gr 39 dans le second. La valeur nutritive de la glycérine est donc évidente.

Les expériences avec des plantules de *Phaseolus multiflorus* privées de leurs cotylédons, ont donné un résultat douteux. Toutefois, les plantes placées dans la solution de glycérine renfermaient plus d'amidon que les plantes-témoins.

Alcool méthylique. — Dans une solution d'alcool méthylique additionnée de phosphate monopotassique, des plants entiers de *Phaseolus multiflorus*, ont formé, au bout d'un certain temps, des quantités abondantes d'amidon. C'est ainsi qu'une culture aqueuse de *Phas. multif.*, haute de 90 centimètres, renfermait des dépôts considérables d'amidon dans toutes ses parties, et notamment dans les racines, après un séjour de 12 jours dans une solution qui contenait 0 1 0/0 d'alcool méthylique et 0.5 0/0 de phosphate monopotassique. Les plantes-témoins ne contenaient pas d'amidon.

Méthylal. — Dans une solution à 0,2 0/0, une culture aqueuse de *Phaseolus multiflorus* a conservé son aspect normal, mais n'a pas formé d'amidon.

On voit donc que les phanérogames (même celles qui ne se nourrissent pas normalement de matières organiques) peuvent assimiler différentes substances organiques. Elles sont capables d'utiliser, pour l'édification de leurs tissus, les matières sucrées, la glycérine, l'alcool méthylique, etc., et préfèrent même, dans certaines conditions, une alimentation organique.

Conclusions

Plusieurs espèces d'algues possèdent, comme les champignons, la faculté de subsister de matières organiques. Elles s'assimilent des substances organiques très variées, alcools, acides, etc., pour former de l'amidon. La glycérine, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide aspartique, la leucine, le glycocol, la tyrosine, etc., présentent, par exemple, de très bons aliments. Mais toutes les solutions nutritives doivent posséder une réaction neutre. Si la réaction est acide ou alcaline, les plantes sont endommagées et, partant, il n'y a pas de nutrition. On neutralise de préférence par l'eau de chaux et l'acide sulfurique, ces deux substances constituant un aliment pour les plantes. Pour un grand nombre de substances organiques, les expériences décrites plus haut ont établi pour la première fois qu'elles peuvent servir d'aliment à des plantes chlorophylliennes. Un intérêt particulier est présenté par les corps qui sont des produits de putréfaction, tels que l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide lactique, l'acide baldrianique, la leucine, le glycocol, la tyrosine. Ces composés sont amenés dans les fleuves par les caux des écluses. Dans la contamination des eaux, ces composés (et l'urée) jouent le principal rôle.

Les plantes qui prennent part à l'épuration des fleuves peuvent appartenir à différentes espèces. Tous les observateurs s'accordent à reconnaître sous ce rapport le concours de bactéries qui existent dans tous les fleuves, et dont le nombre a varié dans l'Isar comme il suit. Suivant Pfeiffer et Eisenlohr, en 1890, l'eau d'Isar contenait 648 bactéries au cent. cube aux environs de Thalkirchen (en amont de Munich), 2491 bactéries près le pont de Bagenhausen (en aval de Munich), 3863 à l'embouchure de l'Eisbach (et du principal canal de l'Isar), 590 à Freisinig, 530 en amont de Londshut. En dehors des bactéries, les fleuves renferment aussi des quantités considérables de diatomées.

C'est ainsi que Loew et l'auteur ont trouvé dans un litre d'eau d'Isar prise en aval de Bogenhausen, près de 800 diatomées, principalement de l'espèce *Navicula rhynocephala.* Un calcul approximatif démontre que la masse de ces diatomées est d'environ 10 fois supérieure à celle des bactéries. Comme les diatomées peuvent assimiler différentes substances organiques, et entre autres celles qui prennent naissance dans la putréfaction, il est évident qu'elles jouent aussi un rôle dans l'épuration des fleuves. Les diatomées se trouvent dans les fleuves non seulement à l'état libre, mais elles sont encore fixées en énormes quantités à des pierres au fond et aux bords du fleuve, en compagnie des algues.

La végétation fluviale compte encore un grand nombre d'autres algues. C'est ainsi que Pettenkofer a trouvé dans l'Isar de véritables prairies submergées d'*Hydrurus*. Des cladophores adhèrent en grandes quantités aux pierres rondes du Rhin et de l'Isar, en même temps que des Vaucheries, des Ædagonies, des Oscillaires. Dans les eaux à cours lent, et dans les baies des eaux rapides, on trouve de grandes quantites de Zygnémacées (*Spirogyra Zygnema*), de conferves, etc.

Si l'on songe que 10 grammes d'algues détruisent en 10 jours 0 gr. 1 de substance organique, on peut se faire une idée approximative de la rapidité avec laquelle la végétation abondante de nos fleuves et rivières détruit les matières organiques contenues dans leurs eaux. La végétation aquatique de nos fleuves se chiffre par des milliers de kilogrammes, et la masse des tissus assimilants se trouve en contact intime avec les eaux impures. A la vérité, il est difficile d'imaginer un meilleur moyen pour purifier les eaux que cette végétation aquatique.

A. Bach.

QUELQUES OBSERVATIONS SUR LE CHLORAGE DE LA LAINE

Par **M. Achille Bulard**

L'article si intéressant de M. E. Grandmougin, intitulé : « Revue des Progrès réalisés dans les industries tinctoriales pendant ces dernières années», et paru dans les numéros de Février et de Mars du *Moniteur scientifique*, m'a suggéré l'idée de consigner ici le résultat de quelques observations sur le chlorage de la laine, dont il est parlé à la page 166.

Peut-être ces observations seront-elles de nature à intéresser les lecteurs du *Moniteur*. Sans élucider le résultat final de l'opération du chlorage de la laine, elles jettent cependant un certain jour sur les conditions dans lesquelles il s'opère, et permettent de rectifier quelques assertions, un peu légèrement exprimées sur son compte.

L'article de M. Grandmougin, résumant à peu près tout ce qui a été écrit sur ce sujet, je ne m'occuperai que de lui, et pour rendre ma démonstration plus claire, j'en reproduirai les passages qui intéressent la question dont je m'occupe.

Il est dit à la page 166 du *Moniteur scientifique*, liv. de Mars :

« Ce qu'il faut éviter, c'est une action trop prolongée du chlore sur la laine, qui donne à
» celle-ci un mauvais toucher dur.

» Le chlorage en boyau se fait dans une cuve à teindre ordinaire, mais bien close, conte-
» nant environ 250 litres.

» Pour une pièce de 100 mètres, on prendra :

» 4 litres hypochlorite de chaux à 12°,

» 250 grammes acide chlorhydrique à 20°,

» 1 seau d'eau.

» On fait tourner pendant une heure, puis on lave bien.

» Quant au chlorage au large, on dispose séparément l'acide et le chlorure de chaux.

» Les pièces à chlorer passent d'abord en chlorure de chaux, puis en acide, enfin dans
» l'eau. On renforce les deux solutions après le passage d'un certain nombre de pièces, puis on
» termine comme pour le chlorage en boyau. »

Par la façon dont parlent les auteurs qui ont traité du chlorage de la laine, et la facilité qu'ils paraissent reconnaître au « renforcement » des bains, après le passage d'une certaine quantité de tissu, on pourrait être amené à admettre quelque similitude de l'action du chlore sur la laine avec celle qu'il exerce sur le coton. Ce serait une erreur ; l'action est complètement différente.

Tandis que l'action du chlore sur le coton est successive, à phase lente et progressive, et qu'il reste toujours du chlore dans un bain qui a servi, et par conséquent que le renforcement en est facile à établir ; avec la laine, au contraire, l'action est très rapide, et pour ainsi dire immédiate. En une ou deux minutes au plus, tout le chlore du bain est absorbé par la laine en présence, et le renforcement, dans ces conditions, présente bien peu de chances de régularité. Tantôt, la laine recevra trop de chlore, tantôt pas assez.

Avant d'aller plus loin, et d'essayer de tirer des conclusions de cette assertion, il faut d'abord voir sur quelle preuve elle s'appuie, et en établir la solidité. Nous pensons y être arrivé par l'expérience suivante, facile à répéter.

Un fragment de tissu de laine, du poids de 20 grammes, sec, nous servira de matière à essai. Ce fragment provient d'une pièce de cachemire, ayant subi toutes les opérations préliminaires du blanchiment, passages en savon, soude, lavage, soufrage, lavage, léger passage en soude, lavage et séchage, et pour faciliter l'imbibition, il a été de nouveau mouillé et laissé humide.

Dans un vase nous mettons:

1 litre d'eau,

5 grammes d'acide sulfurique, et en agitant avec soin :

12 c.c. d'hypochlorite de soude (représentant 0 g. 6 de chlorure de chaux sec de bonne qualité).

Le bain est prêt pour l'opération :

Nous constatons qu'un volume de ce bain décolore immédiatement un volume d'une solution, assez étendue pour être bien visible, d'acide sulfo-indigotique.

Nous plaçons une montre à côté du vase et, en y observant le temps, nous plongeons rapidement le fragment de laine dans le bain, en facilitant avec la main son agitation au milieu du liquide.

Au bout *d'une minute*, nous enlevons le tissu en l'exprimant, et nous le mettons de côté.

Immédiatement, nous prenons un volume de ce bain, et nous y ajoutons un volume de la solution indigotique ci-dessus : *la liqueur ne se décolore pas* ! Il n'y a plus de chlore, ou, ce qui revient au même, d'acide hypochloreux dans le bain.

Quelquefois même, le résultat a été obtenu en une demi-minute ; mais, le plus souvent, en un espace de temps si court, la réaction n'est pas tout à fait complète, et les quelques traces de chlore qui restent, suffisent, quoique avec plus de lenteur, à décolorer la solution indigotique.

Peut-être pensera-t-on que cette action si rapide s'explique par ce fait que le tissu ayant été soufré préalablement, c'est l'acide sulfureux qui décompose si rapidement l'acide hypochloreux. Nous raconterons, plus loin, une opération singulière, qui tend à prouver que la laine s'empare du chlore, avant l'acide sulfureux ; mais, pour le moment, continuons notre expérience.

Nous remettons dans le même bain une nouvelle quantité de 12 c.c. d'hypochlorite de soude, sans y ajouter d'acide, vu que, dès le début, il y en avait un excès.

Nous constatons, de nouveau, que ce bain décolore la solution indigotique.

Nous y replongeons, de nouveau, le même tissu, que nous enlevons après un nouveau stage d'une minute. De nouveau, le bain ne décolore plus la solution indigotique.

Nous continuons un grand nombre de fois ces alternances d'additions de 12 c.c. d'hypochlorite (et aussi, par la suite, d'un peu d'acide sulfurique, pour que le bain reste toujours acide), et de replongements du tissu pendant une minute et, chaque fois, nous constatons de nouveau, qu'après chaque enlèvement du tissu, le bain ne décolore plus la solution sulfo-indigotique, par conséquent que la laine s'est chaque fois, pendant ce court espace de temps, emparée de la quantité de chlore mise en présence.

Remarquons aussi qu'après la troisième passe, le tissu prend, de plus en plus, une coloration jaunâtre, et présente un toucher plus dur.

Pour pousser l'expérience à l'extrême, au lieu d'employer le volume d'hypochlorite de soude correspondant à la quantité de 30 grammes de chlorure de chaux sec pour un kilo de laine, comme nous l'avons fait ci-dessus, proportion qui rentre dans la moyenne industrielle habituelle, nous pouvons la réaliser sur un chiffre plus élevé.

Ainsi, pour la même quantité de tissu, 20 grammes, nous prenons:

1 litre d'eau.

10 grammes acide sulfurique.

48 c.c. hypochlorite (représentant 2 g. 40 de chlorure de chaux), ce qui, au lieu de 3 0/0 du poids de la laine, en représente 12 0/0.

Après une minute de stage du tissu, ce bain décolore encore sensiblement la solution indigotique, mais après deux minutes, il est sans action sur elle. La laine s'est donc ainsi rapidement emparée du chlore que représente 12 0/0 de son poids de chlorure de chaux sec, proportion excessive, qui n'est jamais atteinte dans la pratique ordinaire, et que nous n'avons adoptée que pour rendre notre démonstration plus facile à comprendre.

De cette expérience capitale se dégagent diverses conclusions, dont nous allons résumer les plus saillantes.

Il n'est pas exact de dire qu'il faut éviter une action trop prolongée du chlore sur la laine, qui donne à celle-ci une coloration jaunâtre et un toucher mauvais.

Cette assertion, reproduite par M. Grandmougin est, du reste, contredite plus loin par la formule du procedé où il indique de laisser tourner la pièce *pendant une heure*, dans un bain de chlore et d'acide.

Par contre, l'attention la plus sérieuse doit être apportée aux quantités, en poids, relatives de laine et de chlore mises en présence.

M. Grandmougin n'a pas indiqué le poids de sa pièce de laine, mais par raisonnement, on peut admettre qu'elle a reçu, approximativement, le chlore correspondant à 4 0/0 de son poids de chlorure de chaux sec.

Nous ne saurions trop le répéter, la proportion entre le poids de la laine et le chlore mis en présence, est un des points les plus importants de l'opération.

D'après nos études personnelles, nous croyons pouvoir dire que cette proportion peut varier de 2 à 5 0/0 du poids de la laine. C'est-à-dire que un kilogramme de laine peut recevoir le chlore correspondant à 20 ou 50 grammes de chlorure de chaux sec, de bonne qualité. Pour notre usage, nous avons adopté 30 à 35 grammes par kilogramme de laine, et nous nous en trouvons très bien.

La quantité de l'acide employé est plus secondaire. L'essentiel est qu'il y en ait un excès.

Un point, tout aussi important que celui de la proportion en poids de la laine et du chlore, est celui, mis en lumière par notre expérience, de la nécessité de rendre aussi simultané que possible le contact de toute la laine mise en traitement, avec la quantité de chlore qui lui est affectée.

En pratique, industriellement, ce point est loin d'être atteint d'une façon complètement satisfaisante, et nos constructeurs de machines ont lieu d'y exercer leur sagacité.

Avec la rapidité d'absorption du chlore par la laine, le passage du tissu humide, au large, peut être considéré comme préférable, mais à la condition d'avoir étudié très sérieusement les détails d'un « renforcement » qui maintienne régulières les proportions entre la laine et le chlore, ce qui est bien difficile.

Quant au passage en boyau, on diminuerait ses inconvénients, en opérant comme on le fait quelquefois en teinture de laine, en jetant toute la pièce, d'un coup, dans le bain, et l'y immergeant avec soin, avant de mettre en mouvement le rouleau sur lequel elle est engagée.

Si l'on fait entrer la pièce, par un œil, à la suite d'un guide, comme on le fait dans le savonnage continu, il est probable que la fin de la pièce trouvera bien peu de chlore à sa disposition, ou même n'en trouvera pas du tout, alors que le commencement en aura eu trop. En prélevant un fragment de chaque extrémité d'une pièce ainsi traitée, et y imprimant simultanément quelques couleurs très sensibles à l'action du chlore, comme des rouges azoïques, violets bleus acides, noirs napthols, etc., on constatera facilement, par la différence de leurs teintes, le plus ou moins d'intensité de ce phénomène.

Un appareil comme la « Champagne », ou le cadre concentrique à crochets, usité pour les cuves à indigo, qui permettrait d'immerger toute la pièce, d'un seul coup, au large, dans le bain de chlore, pourrait peut-être répondre au désideratum.

Le bain étant garni et rendu homogène, on y descendrait le cadre, lesté d'un poids suffisant. On lui donnerait quelques oscillations pour changer les points de contact, et au bout de deux ou trois minutes, on le relèverait. Tout le chlore du bain aurait été, ainsi, d'une façon très régulière, absorbé par la pièce, qu'on n'aurait plus qu'à envoyer au lavage. Dans ces conditions, le regarnissage du bain serait une chose facile, car il n'y resterait jamais de chlore.

Une difficulté serait de réaliser les éléments d'un tel cadre, de façon à ce qu'ils résistent à l'action prolongée du chlore et de l'acide, et ne donnent pas de marques métalliques aux points d'accrochage de la laine. Elle n'est pas insurmontable.

Comme corollaire à ce qui précède, nous ajouterons que le choix du mode chimique, par lequel on peut mettre le chlore à la disposition de la laine, ne nous semble pas indifférent. C'est à l expérience industrielle, secondée d'une observation attentive, de se prononcer sur ce choix.

On peut employer, comme source de chlore, les hypochlorites de chaux ou de soude, et les décomposer par les acides sulfurique ou chlorhydrique. De plus, dans le cas de bains alternatifs, on peut entrer d'abord en bain d'hypochlorite, puis en bain d'acide ; ou commencer par le bain d'acide, pour finir en bain d'hypochlorite. Ce dernier mode nous semble plus rationnel.

Si l'on se sert d'hypochlorite de chaux, il faut éviter l'emploi de l'acide sulfurique, qui donne lieu a la production de sulfate de chaux, la laine ayant une grande tendance à se charger des précipités qu'on lui présente, surtout à l'état naissant. Avec l'hypochlorite de soude, on peut employer l'un ou l'autre des deux acides.

En fabrication, nous nous sommes trouvé très bien de l'emploi de l'hypochlorite de soude, décomposé par l'acide sulfurique.

L'hypochlorite de soude est très facile à préparer par double décomposition. Sa dissolution est plus stable que celle de l'hypochlorite de chaux, et se conserve très bien.

Pour la commodité de son emploi, nous faisons cette dissolution, de manière à ce qu'après décantation et lavage, un litre renferme, en hypochlorite de soude, le produit de 50 grammes d'hypochlorite de chaux sec, de bonne qualité. Dans ces conditions, l'emploi proportionnel au poids de la laine mise en traitement est des plus simples, à raison de 600 à 800 c. c. par chaque kilogramme de laine.

La décomposition de cet hypochlorite de soude est opérée par l'acide sulfurique, car, quoique par l'emploi de l'acide chlorhydrique, on obtienne plus de chlore, cependant nous croyons avoir remarqué que les pièces, traitées par ce dernier acide, ont une tendance plus grande à jaunir que celles traitées par l'acide sulfurique, effet qui pourrait s'expliquer par la différence d'action de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique, sur l'hypochlorite.

Malgré des essais multipliés, nous ne sommes jamais parvenu à obtenir, par l'emploi des chlorates, un effet analogue à celui réalisé sur la laine par le chlore des hypochlorites, soit comme traitement préalable, soit par addition dans les couleurs. Certains de ces essais nous font même supposer que les composés oxydés supérieurs du chlore exercent une action fâcheuse sur la laine.

Pour terminer cette note que quelques lecteurs trouveront sans doute bien longue, il nous reste à raconter une opération de chlorage bien singulière, et qui, comme nous le disions plus haut, tend à prouver que la laine s'empare du chlore en présence, et cela, avant l'acide sulfureux.

Alors que nous nous occupions de recherches sur les conditions les plus favorables du chlorage de la laine, il nous tomba un jour en travail, par inadvertance, une pièce de laine qui, après le soufrage, avait été pendant deux jours exposée à l'étendage à l'air, mais n'avait subi aucun lavage.

Cette pièce pesait 6 kilogr. 200. Voici le traitement qui lui fut appliqué :

1° Bain acide à 10 0/0. — 150 litres eau ; 620 grammes acide sulfurique.

Y promener la pièce pendant 15 minutes, relever et égoutter.

2° Bain d'hypochlorite de soude (équivalent à 3 0/0 de chlorure de chaux sec).

150 litres eau ; 1 l. 720 cc. hypochlorite.

Après 5 minutes, relever et ajouter : 2 l. hypochlorite.

Après 5 minutes, relever de nouveau et laisser égoutter.

Jusque-là, rien d'extraordinaire, et tout s'opéra normalement. Après chaque relèvement de la marchandise, il fut constaté que le bain ne décolorait plus la solution indigotique.

3° Rentrée dans le bain acide N. 1. Ici se manifesta un phénomène inattendu.

A peine si la pièce, sortant du bain d'hypohclorite, eut-elle été un peu promenée dans ce bain acide, qu'il se produisit un *dégagement abondant d'acide sulfureux*, très facilement perceptible à son odeur et à sa saveur spéciales. Les petites bulles se produisaient sur toute la pièce, à tous les croisements du tissage, en formant une mousse légère. Le fait était tellement apparent, qu'il ne permettait pas le moindre doute.

Finalement, au bout de 15 minutes, la pièce fut enlevée, envoyée au lavage, et séchée. Au travail, elle se comporta parfaitement, et donna d'excellents résultats.

En réfléchissant sur ce singulier phénomène, on peut admettre l'explication suivante :

Nous avons une pièce fortement chargée d'acide sulfureux : nous l'introduisons dans un bain d'acide sulfurique à 10 0/0; la pièce s'en charge en une certaine quantité, mais il ne peut rien se produire de particulier. Nous la plongeons ensuite dans un bain d'hypochlorite de soude fortement alcalin. Ce dernier est immédiatement décomposé. Son chlore est absorbé par la laine, la soude se porte sur l'acide sulfurique amené par la pièce, et aussi sur l'acide sulfureux contenu dans cette pièce, pour former avec lui un sulfite plus ou moins saturé.

Nous replongeons cette pièce dans le bain d'acide sulfurique. Ce dernier, alors, agit sur le sulfite formé, s'empare de la base, et met l'acide sulfureux en liberté.

Si, par la pensée, nous supprimons ce bain d'acide sulfurique, qui n'a agi, à la fin de la réaction, que pour la rendre évidente, nous voyons qu'on peut dire que « quand de la laine, « chargée d'acide sulfureux, se trouve en présence d'un hypochlorite alcalin, elle s'empare « du chlore de ce dernier, dont l'alcali se fixe sur l'acide sulfureux, pour former un sulfite. »

En présence d'un excès d'acide, qui ne permettrait pas la saturation de l'acide sulfureux, la chose ne se passerait probablement pas de même ; il est à supposer qu'alors, l'acide sulfureux disputerait à la laine la possession du chlore. Ce sera une chose à vérifier. En tout cas, par l'opération ci-dessus, il est prouvé que l'affinité du chlore pour la laine est tellement énergique, qu'il peut s'y fixer, même en présence de l'acide sulfureux, et que cette combinaison, de nature encore inconnue, peut exister au contact de l'acide sulfureux à l'état naissant, sans en être influencée.

Ces faits nous ont semblé tellement surprenants, ils sont tellement en désaccord avec les idées généralement admises, qu'on nous pardonnera de nous y être arrêté si longtemps. Puisse leur connaissance stimuler l'attention de quelques chercheurs patients, et que, bientôt, on arrive à soulever le voile qui recouvre encore cette curieuse opération, qui s'appelle le chlorage de la laine.

En terminant, je me fais un devoir de reconnaître que j'ai été aidé, dans ces recherches, par les conseils aussi obligeants que judicieux de M. Félix Binder, l'habile chimiste chargé spécialement de la laine dans la fabrique de MM. Kœchlin frères, et alors Secrétaire du Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

13 Mars 1894. Borowsk (Russie).

ÉTUDE SUR L'AMIDON

Par **MM. C. Scheibler** et **H. Mittelmeier**

(*Berichte der Deütsch. Chem. Ges.*, t. XXVI, p. 2930.)

Les auteurs commencent et terminent leur communication par une attaque contre MM. Lintner et Düll dont nous avons publié le travail (1), et ils les accusent de s'être appropriés, sans en indiquer la source, les résultats des recherches faites antérieurement par eux sur l'emploi de la phénylhydrazine dans l'étude des dextrines. Nous croyons inutile de reproduire ces passages, ainsi que la réponse, assez longue, de M. Lintner. Ce sont là querelles de savants qui ne peuvent intéresser que les parties en présence.

Le point de départ de notre idée sur la constitution de l'amidon et des dextrines, disent les auteurs, est qu'il n'y a pas de différence essentielle entre les sucres simples bien connus, comme le saccharose, la maltose, le mélitriose et les hydrates de carbone complexes, comme la dextrine et l'amidon ; la seule différence, c'est que les molécules complexes contiennent un plus grand nombre de groupes glucose, mais leur constitution et leurs propriétés sont les mêmes que celles des sucres plus simples. Rien ne contredit cette hypothèse, dans les études faites sur l'amidon et la dextrine ; mais si simple que paraisse une telle idée, elle n'a jamais été émise jusqu'ici.

Nous mettons l'amidon à côté du sucre de canne, parce qu'il ne brunit pas par les alcalis, ne réduit pas le Fehling, et ne se combine pas à la phénylhydrazine ; mais les deux corps fournissent avec les acides, des glucoses réduisant le Fehling.

La formule des saccharoses, d'après les travaux de Fischer sur les glucosides des alcools est $C^6H^{11}O^5-O-C^6H^{11}O^5$. Nous écrirons donc la formule de l'amidon :

$$C^6H^{11}O^5-O\ldots\ldots C^6H^{11}O^5$$

Les points représentant un nombre quelconque de groupes $C^6H^{11}O^5$.

La production de glucose par hydrolyse s'exprime donc par les formules :

$$C^6H^{11}O^5-O-C^6H^{11}O^5 + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$

$$C^6H^{11}O^5-O\ldots\ldots C^6H^{11}O^5 + (x\text{-}1)H^2O = xC^6H^{12}O^6$$

x étant le nombre inconnu de groupes $C^6H^{11}O^5$ figurant dans la molécule d'amidon.

La transformation est moins simple, quand on ne pousse pas l'hydrolyse jusqu'à ce que tout l'amidon soit changé en glucose ; il se produit alors, outre le glucose, des dextrines.

Mais on peut considerer l'effet de la diastase, qui agit aussi par hydrolyse comme les acides, mais en n'allant pas jusqu'au biose. Laissons de côté provisoirement la production d'isomaltose, mise en évidence par Lintner, et supposons que, comme sucre, la diastase ne forme que du maltose.

Le maltose à la même composition que le saccharose, mais il s'en distingue par la manière dont sont reliés les groupes glucose. Dans le saccharose, la liaison a lieu entre les deux groupes carboxyle du glucose et du fructose, de telle sorte que ces groupements carboxyle disparaissent, par élimination d'eau, et que le saccharose ne peut plus réduire le Fehling. Pour le maltose, la liaison a lieu entre un groupe carboxyle d'une molécule de glucose, et un groupement alcoolique de la 2e molécule ; il reste donc dans le maltose un groupe carboxyle, et ce sucre agit sur le Fehling. Le premier mode de soudure a été appelé par nous liaison dicarboxylée ; la 2e, monocarboxylée. Les formules du saccharose et du maltose, d'après les derniers travaux de Fischer, seraient vraisemblablement :

	CH^2OH	CH^2OH		CH^2OH	COH
	CHOH	CH		CHOH	CH.OH
	CH	CHOH (O)		CH	CH.OH
O	CHOH	CH.OH	O	CHOH	CH.OH
	CH.OH	C		CHOH	CH.OH
	CH —— O	CH^2OH		CH —— O	— CH^2

Nous emploierons des formules plus simples ; le signe < désigne une liaison monocarboxylée, < O > une soudure bicarboxylée et ≪ un groupement aldéhydique.

(1) *Moniteur Scientifique*, 1894, Février, p. 81.

Nous écrirons donc :

$$C^6H^{11}O^5 \left\langle O \right\rangle C^6H^{11}O^5 \qquad C^6H^{11}O^5 \left\langle O.—C^6H^{11}O^5 \right\langle\!\!\langle \qquad C^6H^{11}O^5 \left\langle O. \ldots\ldots \right\rangle C^6H^{11}O^5$$

Saccharose — Maltose — Amidon

La première question qui se pose, c'est de chercher si les dextrines appartiennent au type du saccharose, à celui du maltose, ou si elles sont un mélange de substances appartenant à ces deux types.

Nous avons trouvé que toutes les dextrines devaient être rapportées au type maltose, puisque ces dextrines donnent des combinaisons avec la phénylhydrazine.

La formule générale des dextrines sera donc :

$$C^6H^{11}O^5 \left\langle O \ldots\ldots\ldots C^6H^{11}O^5 \right\langle\!\!\langle$$

Les points représentent les groupements glucose, en nombre inconnu et variable, avec les diverses dextrines.

Si nous voulons admettre la formation de 2 glucoses avec élimination d'eau pour le saccharose, nous devons supposer la présence dans l'amidon de 2 dextrines à pouvoir moléculaire élevé.

$$C^6H^{11}O^5 \left\langle O \ldots\ldots\ldots C^6H^{11}O^5 \right\langle\!\!\langle + C^6H^{11}O^5 \left\langle O \ldots\ldots\ldots \right\rangle C^6H^{11}O^5 — H^2O$$

$$= C^6H^{11}O^5 \left\langle O \ldots\ldots C^6H^{10}O^4 \left\langle O \right\rangle C^6H^{10}O^4 \ldots\ldots\ldots O \right\rangle C^6H^{11}O^5$$

Les groupes intermédiaires liés à deux groupes glucose, un atome d'oxygène et un d'hydrogène, sont plus pauvres que les groupes terminaux. Parmi les sucres connus, le mélitriose $C^{18}H^{32}O^{16}$ contient un tel groupe intermédiaire; il appartient au genre saccharose, et on peut le considérer comme formé de l'union du mélitriose

$C^6H^{11}O^5 \left\langle O—C^6H^{11}O^5 \right\langle\!\!\langle$ et du fructose $C^6H^{12}O^6 \langle\!\!\langle$ avec élimination d'eau.

$$C^6H^{11}O^5 \left\langle O—C^6H^{11}O^5 \right\langle\!\!\langle + C^6H^{12}O^6 — H^2O = C^6H^{11}O^5 \left\langle O—C^6H^{10}O^4 \left\langle O \right\rangle \right. C^6H^{11}O^5$$

On peut écrire pour le mélitriose comme formule développée.

```
        CH²OH             CH ─────── O    CHOH²
          |              /  |          \    |
        CHOH            /  CH.OH         \  C
          |            /                  / |
       /  CH           \   CHOH       O  /  CHOH
      /   |             \                \
     /   CHOH             CH              \ CHOH
  O <     |                                \
     \   CHOH             CHOH              CH
      \   |
       \  CH ──────── O ──── CH²             CH²OH
```

Dans les cas les plus favorables, l'amidon est presque intégralement changé en maltose par la diastase. En laissant de côté la production d'isomaltose, nous pouvons concevoir l'amidon comme formé de groupements maltose, en nombre égal à la moitié de celui des groupements glucose, soit $\frac{x}{2}$.

On pourra d'après cela représenter la formation du maltose d'après l'équation générale:

$$C^{12}H^{21}O^{10} \left\langle O \ldots\ldots\ldots C^{12}H^{20}O^9 \left\langle O \right\rangle C^{12}H^{20}O^9 \ldots\ldots\ldots O \right\rangle C^{12}H^{21}O^{10}$$

$$\left(\frac{x}{2} — \mathrm{I}\right) H^2O = \frac{x}{2}\, C^{12}H^{22}O^{11}$$

Pratiquement, cette transformation complète en maltose n'est jamais réalisée.

Comment la théorie peut-elle expliquer la production de termes de passage entre l'amidon et le maltose ? Malgré de nombreux travaux, on n'est encore arrivé à aucun résultat certain.

Dès le début de la réaction, aussitôt l'amidon changé en empois, on constate simultanément la présence de maltose et de dextrines complexes. Musculus admet que l'amidon est changé immédiatement en sucre et dextrine, celle-ci de nouveau en sucre et dextrine plus simple, etc. Malgré sa simplicité, cette théorie n'est point exacte, comme le montrent des expériences non encore publiées. D'ailleurs, si l'on interrompt l'action diastasique, peu de temps

après la liquéfaction de l'amidon, on trouve des dextrines simples à côté de dextrines à poids moléculaire élevé, tandis qu'on n'a pu constater la présence du sucre.

Nous nous rendons compte de la transformation, en nous réglant sur ce qui se produit dans l'inversion du mélitriose. Ce sucre, $C^{18}H^{32}O^{16}$, fournit, par inversion, du fructose, du glucose et du galactose. Mais l'hydrolyse a lieu en deux phases. (Scheibler et Mittelmeier, Berichte 22, 1678). Dans la première, le mélitriose fournit du fructose et le melibiose ; ensuite, dans une deuxième période bien délimitée, le mélitriose se dédouble en glucose et galactose. Cela prouve que la molécule de mélitriose présente deux espèces de liaisons, inégalement résistantes à l'action des acides, l'une dicarbonylée, aisément rompue, l'autre monocarbonylée, beaucoup plus résistante. On peut donc lui donner la formule:

$$C^6H^{11}O^5 \left\langle O\text{-}C^6H^{10}O^4 \left\langle O \right\rangle C^6H^{11}O^5 \right.$$

Alechin (*Beritche* 22. Ref. 759) a montré également que le 2e triose connu, le melésitose, se comportait d'une façon analogue.

Il est naturel d'admettre pour l'amidon une marche semblable de transformation ; et de considérer aussi dans l'action de la diastase ou des acides, autant de phases qu'il y a de liaisons différentes dans la molécule. La rupture se fait d'abord à la liaison la moins résistante, en donnant deux dextrines ; chacune de celles-ci se dédouble de nouveau à la soudure la moins forte, en deux nouvelles dextrines moins complexes, et ainsi de suite. Le terme final est le glucose dans le cas des acides, le maltose pour la diastase.

On peut expliquer la formation simultanée de sucre et de dextrines complexes, en admettant que le premier dédoublement fournit, à côté d'une dextrine résistante, une autre plus facilement attaquable. Cette dernière donne presque immédiatement de l'isomaltose ; la première, au contraire, subit une série de transformations qui conduisent finalement au maltose. Dans un même instant, il se produit un grand nombre de dédoublements, ce qui rend l'étude du phénomène très compliquée. D'ailleurs, les dextrines les plus aisément attaquables disparaissent les premières.

Lintner et Düll envisagent la marche du phénomène d'une façon beaucoup plus simple et n'admettent que 4 phases. Il se forme d'après eux, d'abord de l'amylodextrine ; celle-ci donne de l'érythrodextrine, d'où prend naissance l'achroodextrine ; cette dernière fournit par une nouvelle action l'isomaltose, changé ensuite en maltose. Ces quatre phases ne sont naturellement pas séparées, mais se produisent simultanément ; il peut y avoir en même temps des molécules d'amylodextrine, complètement transformées, d'autres en cours de dédoublement, d'autres enfin au début de leurs réactions. Il n'est donc pas étonnant qu'on puisse observer, même au commencement de la saccharification, la présence simultanée du maltose et de l'isomaltose ; toutes ces actions suivent d'ailleurs la loi des masses chimiques.

On peut se demander alors pourquoi le mélitriose n'obéit pas à cette loi dans sa décomposition, et comment il se fait que le fructose formé dans la première phase de l'action des acides ou de l'inversion, n'est pas changé par ces agents en un isomère stéréochimique : du moment que ce genre de transformation ne se produit pas pour le mélitriose, il n'y a aucune raison de l'admettre pour le changement de l'isomaltose en maltose. D'ailleurs Lintner et Düll n'apportent aucune preuve sérieuse de la formation d'isomaltose avant celle du maltose. D'autre part, il est invraisemblable d'admettre seulement l'existence de trois dextrines ; la production de deux bioses rend très probable la formation de dextrines isomères ; Lintner lui-même a d'ailleurs dit (*Zeitschrift für gesammte Brauwesen*, 1888, 309) : dans la transformation de l'amidon par la diastase, il se forme un grand nombre de dextrines ; il est impossible d'en fixer le nombre, parce que nous ne possédons aucun moyen de séparer complètement des corps aussi semblables.

Les formules $[(C^{12}H^{20}O^{10})^{17}C^{12}H^{22}O^{11}]$ et $[(C^{12}H^{20}O^{10})^{5}C^{12}H^{22}O^{11}]$ que Lintner et Düll attribuent à l'érythro et à l'achroodextrine ne sont pas acceptables, car $C^{12}H^{22}O^{11}$ étant un corps saturé, ne peut plus admettre de liaison nouvelle.

MODIFICATION A LA PRATIQUE DE L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES CORPS TRÈS VOLATILS

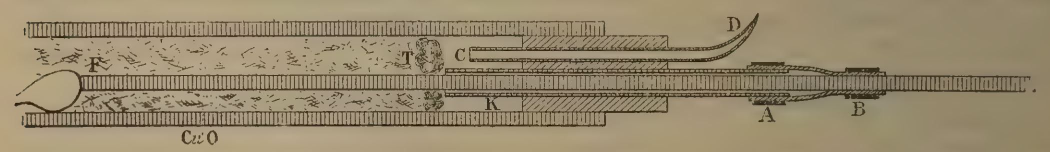
Par **M. G. Perrin.**

Les chimistes qui s'occupent d'analyse élémentaire savent que cette opération longue et délicate se complique beaucoup, quand on a affaire à des produits très volatils. Il arrive quelquefois que l'on perd beaucoup de temps, par suite d'une explosion trop brusque de l'ampoule contenant le liquide à analyser, car l'on peut tres bien ne se rendre compte qu'à la fin de l'expérience, des mauvaises conditions dans lesquelles elle a été exécutée.

Cet inconvénient devient bien plus grand encore quand (c'est le cas le plus fréquent), l'on ne dispose que d'une petite quantité de matière. On s'expose alors à recommencer des séparations souvent longues et pénibles, et on perd ainsi le bénéfice de longs efforts.

Quelle que soit l'habileté que l'on ait acquise, il est quelquefois difficile d'être complètement à l'abri de ces accidents ; c'est pour cette raison que j'ai cru devoir modifier la disposition généralement adoptée, en employant un percuteur étanche aux gaz qui permet de briser l'ampoule au moment voulu, c'est-à-dire quand l'oxyde de cuivre de la partie postérieure du tube est à la température rouge.

La nécessité de placer ce percuteur empêchait de recourber le tube à analyse, et de l'étirer en pointe, comme on le fait généralement pour laisser passer l'oxygène nécessaire à la combustion complète de la matière ; aussi je conserve partout au tube son diamètre initial et j'adapte à son extrémité antérieure le dispositif suivant :



AK Tube court laissant passer la baguette de verre. — EF Baguette de verre. — CD Tube d'arrivée de l'oxygène. — AB Tube de caoutchouc. — T Tampon d'amiante.

Dans l'un des deux trous d'un bouchon de caoutchouc, je fais passer à force un petit tube de verre AK dépassant de 2 centimètres environ le dessus du bouchon; dans ce tube, j'introduis à frottement doux une baguette de verre plein EF assez longue pour atteindre l'endroit où j'ai l'intention de mettre l'ampoule. Je relie la baguette au tube AK par un tube de caoutchouc AB assez fin pour que la baguette n'y glisse pas trop facilement, puis je fais une ligature en A et en B avec de la petite ficelle.

Dans le second trou du bouchon de caoutchouc, j'introduis à frottement dur un tube recourbé et effilé CD qui doit amener l'oxygène à la fin de l'opération, et qui reste naturellement fermé pendant la première partie de la combustion.

J'ajuste ce dispositif à l'extrémité antérieure du tube, je pousse un tampon d'amiante jusqu'en T, de façon à éviter que l'oxyde de cuivre ne bouche le tube CD pendant le remplissage. Je verse de cette substance en la tassant un petit peu, de manière à ce que l'extrémité de la tige EF affleure.

A ce moment, j'introduis avec précaution l'ampoule jusqu'en F, en maintenant le tube horizontal, et j'achève de remplir comme d'habitude.

Ceci fait, j'allume les becs de la partie postérieure de la grille et un ou deux à la partie antérieure, pour éviter le retour en arrière par condensation, et quand l'oxyde de cuivre est à la température convenable, je tire sur le caoutchouc qui, revenant sur lui-même en vertu de son élasticité, entraîne la baguette et occasionne la rupture de l'ampoule. Le liquide tombant sur une partie froide du tube rempli d'oxyde de cuivre, est absorbé par ce dernier et ne se volatilise qu'assez lentement pour permettre une décomposition régulière.

Le point important est de bien placer l'ampoule ; il est préférable de la faire passer à côté de l'extrémité de la baguette, car l'on peut toujours tirer suffisamment le caoutchouc pour donner le choc et le tube AK laisse assez de jeu pour permettre à l'opérateur d'atteindre l'ampoule.

Quoiqu'il en soit, en mettant les choses au pis, et supposant qu'on ait mal pris ses dispositions, on ne pourrait craindre que d'avoir à employer le procédé ordinaire ; il y a donc tout avantage à adopter ce dispositif.

SUR LES COMPOSÉS TÉTRAIODÉ, TÉTRABROMÉ, TÉTRACHLORÉ DU CARBONE

Par MM. **Robineau** et **Rollin**

Tétraiodure de carbone. — Lorsque l'on fait agir un hypochlorite alcalin de richesse moyenne, sur une solution étendue de K I alcalinisée par la soude, et additionnée d'une quantité suffisante d'acétone, le CHI^3 qui se produit, possède une nuance jaune pâle.

La nuance est au contraire plus ou moins orangée, si l'on opère avec un hypochlorite concentré, et une solution de K I fortement alcaline.

Dans ce dernier cas, la coloration est due à la présence d'une trace de CI^4.

Ce composé se produit en effet avec la plus grande facilité aux dépens du CHI^3, lorsque celui-ci se trouve en contact avec la soude et un hypochlorite.

A froid la réaction se manifeste très lentement et très incomplètement ; une température de 40° à 50° paraît la plus favorable : le CHI^3 devient successivement orangé, rouge brique, puis rouge cramoisi. La réaction exige environ 8 à 10 heures pour se parfaire. A une température voisine de 100°, le CHI^3 s'agglomère, et la transformation en CI^4 est superficielle.

Le CHI^3 se trouverait décomposé lentement par la soude et formerait de l'iodure ; celui-ci, immédiatement transformé en hypoiodite, réagirait sur le CHI^3 non attaqué. Les équations suivantes nous paraissent rendre compte de la suite des réactions :

$$(1) \quad CHI^3 + 4\,NaoH = 2\,H^2O + 3\,NaI + HCo^2Na$$
$$(2) \quad ClONa + KI = KCl + IONa$$
$$(3) \quad IONa + CHI^3 = CI^4 + NaOH$$

Le CHI^3 précipité et lavé est préférable au CHI^3 cristallisé pulvérulent ; il est nécessaire d'agiter souvent. Si la soude et l'hypochlorite étaient trop concentrés, il se déposerait une notable quantité d'iodate dû à une décomposition trop rapide.

Nous avons obtenu de bons résultats en opérant avec le liquide suivant :

50^{cc} hypochlorite soude à 45 volumes 20^{cc} soude à 36° B. 100^{cc} eau.

Le produit rouge obtenu peut contenir une certaine quantité de CHI^3 non transformé, dans ce cas on le lave, on le triture dans un mortier, et on le met en contact avec une nouvelle quantité de liqueur alcaline d'hypochlorite, à 40° ou 50°, pendant un temps suffisant.

Après l'avoir lavé, on sèche à l'air sa poudre rouge. On fait cristalliser dans le chloroforme à l'abri de l'air, ce liquide présentant l'avantage de maintenir en dissolution les dernières traces de CHI^3. On peut encore préparer le CI^4 de la façon suivante : on fait chauffer vers 80°-90° dans un ballon cette solution :

10^g K I 25^{cc} soude à 36° B. 100^{cc} eau.

On ajoute alors au liquide chaud 1^{cc} de solution aqueuse d'acétone à 50 0/0, on remue bien et l'on verse d'un seul coup 50^{cc} d'hypochlorite à 45 volumes. On agite et on laisse déposer, le ballon étant plongé dans l'eau chaude. Le CI^4 formé se rassemble en flocons rouges, denses. Comme précédemment, il contient encore de l'iodoforme ; on le traite en conséquence. Dans ce dernier mode de préparation, si l'on faisait varier les proportions indiquées, on obtiendrait surtout du CHI^3 et fort peu de CI^4. Un excès d'acétone surtout serait nuisible.

Dans les deux préparations que nous venons de citer, l'hypochlorite peut être remplacé par l'hypobromite : celui-ci agit de même, toutes les conditions étant égales d'ailleurs.

Le CI^4 obtenu ainsi possède toutes les propriétés décrites par les auteurs.

Il cristallise de la solution chloroformique en octaèdres rouge-grenat très brillants.

Conservé à l'air et à la lumière il se décompose assez rapidement et complètement. Placé dans l'eau, le corps conserve son éclat, même au soleil, la décomposition étant limitée.

Il est décomposé par l'acide nitrique fumant : cette réaction nous a servi pour en faire l'analyse. L'iode produit, oxydé partiellement, est réduit par le bisulfite et pesé sous forme de Ag I. Le CI^4 est réduit par l'hydrosulfite de soude.

Tetrabromure de carbone. — On a indiqué comme préparation de ce corps l'action du brome sur le bromoforme, en présence de l'eau et de la potasse, à la lumière. Si l'on fait agir à chaud sur du bromoforme un excès d'hypobromite fortement alcalin, il y a production de CBr^4 qui reste dissous dans le $CHBr^3$. Mais l'action de l'hypobromite et de la soude est beaucoup plus énergique sur le $CHBr^3$ naissant. Si à une solution d'hypobromite contenant un excès de soude, on ajoute de l'acétone jusqu'à décoloration du liquide, on obtient du $CHBr^3$ contenant une notable quantité de CBr^4. En effet, ce liquide distillé passe en partie au-dessus du point d'ébullition normal du $CHBr^3$ (149°-150°). Les portions bouillant vers 175°

et au-dessus, recueillies à part et abandonnées à l'air, cristallisent au bout d'un certain temps par évaporation du bromoforme. Si au contraire à la solution fortement alcalinisée de Br O Na chauffée vers 70°-80°, on ajoute une quantité d'acétone insuffisante pour décolorer le liquide, on obtient par refroidissement des flocons blancs de $C Br^4$; ceux-ci lavés sont cristallisés dans l'alcool. Cette façon d'opérer peut servir à la préparation du $C Br^4$. Avec un excès d'acétone il se produit surtout du $C H Br^3$. La production de $C Br^4$ se fait également quand on traite à chaud par un hypochlorite une solution alcaline de K Br contenant peu d'acétone. Enfin un hypochlorite agissant à chaud sur du bromoforme en milieu alcalin produit aussi du $C Br^4$.

Tétrachlorure de carbone. — L'action de l'hypochlorite et de la soude vers 60°-70° sur le chloroforme a pour résultat la production d'une quantité notable de $C Cl^4$: la réaction se produit le mieux, néanmoins, sur le $C H Cl^3$ naissant. Quand on fait réagir simultanément l'hypochlorite et la soude à chaud, sur l'acétone en très petite quantité, il y a d'abord formation de $CHCl^3$, puis, au bout d'un certain temps, celui-ci a disparu, et il reste du CCl^4 presque pur. Si l'acétone est en trop grande quantité, on obtient un mélange de $C H Cl^3$ et de $C Cl^4$.

La réaction va bien avec les proportions suivantes :

2000 p. hypochlorite de soude à 45 volumes. 200 p. soude à 36° B. 16 p. acétone.

On chauffe au réfrigérant à reflux pendant 3 heures et l'on distille. Le rendement est d'ailleurs très faible, soit environ 10 à 15 grammes de $C Cl^4$.

Le $C Cl^4$ est caractérisé par son point d'ébullition, sa densité, son odeur spéciale, son indifférence vis-à-vis de la soude en tube scellé, enfin par son insolubilité dans une solution aqueuse saturée de $C Cl^4$. Nous ferons remarquer, en résumé, que l'action combinée de l'hypochlorite et de la soude sur le $C H I^3$, le $C H Br^3$ et le $C H Cl^3$ est la même dans les 3 cas, et qu'il y a formation des dérivés tétrasubstitués correspondants.

Recherche du tétrachlorure de carbone dans le chloroforme.

L'indifférence du $C Cl^4$ vis-à-vis de la soude, quand on opère à 100° en tube scellé d'une part, et d'autre part l'insolubilité du corps supposé $C Cl^4$ dans une solution saturée aqueuse de $C Cl^4$ pur, permettent la recherche de ce composé dans le chloroforme. Le $C Cl^4$ peut exister dans le chloroforme du commerce à l'état d'impureté, soit par le fait d'un vice de fabrication, soit par falsification. Les réactions en usage pour l'essai du chloroforme, pas plus d'ailleurs que l'odeur et le point d'ébullition, ne sauraient permettre d'affirmer la présence dans celui-ci du $C Cl^4$. Nous proposons les modes d'essai suivants :

1° On introduit dans un tube qu'on scelle ensuite à la lampe 1^{cc} du chloroforme suspect avec 10^{cc} de soude à 36° et 10^{cc} eau. On chauffe le tube à 100° pendant 7 à 8 heures. Si le chloroforme est pur le liquide est homogène. Des gouttelettes huileuses insolubles et plus denses que le liquide froid indiqueraient un produit douteux.

On peut ainsi déceler assez facilement 1 0/0 de $C Cl^4$ dans le $C H Cl^3$.

2° On introduit dans un flacon 400^{cc} d'une solution aqueuse de $C Cl^4$ pur, saturée par agitation énergique à la température où l'on opère, et filtrée rapidement, puis 1^{cc} de chloroforme. On agite fortement le flacon pendant quelques minutes et on laisse déposer.

Le chloroforme étant soluble dans une solution saturée de $C Cl^4$, s'il est pur, il se dissoudra en entier et le liquide sera clair. S'il contenait du $C Cl^4$, il y aurait des gouttelettes huileuses ou un trouble. Ce trouble peut disparaître si la température du liquide augmente.

On peut retrouver ainsi jusqu'à 0,1 0/0 de $C Cl^4$ dans le $C H Cl^3$.

Pour trouver le mieux des traces de $C Cl^4$, on distille une certaine quantité de chloroforme et on essaye comme nous l'indiquons les premières et les dernières portions.

Ce travail a été effectué au laboratoire de l'usine Poulenc frères.

LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Nouveau procédé de préparation des ferricyanures

Par **M. G. Kassner**

(*Chemiker Zeitung*, 1893, p. 1713.)

G. Lunge a proposé de préparer les ferricyanures en mettant à profit l'action oxydante du peroxyde de plomb, en présence de gaz carbonique.

L'auteur s'est occupé dès 1889 de réaliser cette réaction, et dans une notice préliminaire, il a indiqué le plombate de calcium comme un agent plus économique. Ce plombate :

$$Ca^2PbO^4 = \left.\begin{matrix}CaO\\CaO\end{matrix}\right\} PbO^2$$

peut n'être jusqu'à un certain point envisagé comme du bioxyde de plomb à l'état naissant. Tout au moins se transforme-t-il, sous l'influence des acides, même les plus faibles, comme l'acide carbonique, en PbO^2 et sel de calcium de l'acide employé. Un assez grand nombre de sels, les sels ammoniacaux par exemple, les bicarbonates, et même les carbonates alcalins, le décomposent également. Par exemple, en chauffant le plombate de calcium à 130° C. sous pression, avec une solution de carbonate de sodium, on obtient un mélange de carbonate de calcium et de bioxyde de plomb insolubles, et une solution de soude caustique :

$$Ca^2PbO^4 + 2Na^2CO^3 + 2H^2O = PbO^2 + 2CaCO^3 + 4NaOH$$

En mettant en suspension ce mélange insoluble de craie et de bioxyde dans une solution de ferrocyanure, et injectant dans le liquide du gaz carbonique, on réalise la réaction :

$$2(FeCy^6K^4) + PbO^2 + 2CaCO^3 + CO^2 = Fe^2Cy^{12}K^6 + PbO + 2CaCO^3 + K^2CO^3$$

La lessive séparée du précipité insoluble, est évaporée, pour isoler par cristallisation le ferricyanure formé, d'avec la potasse.

Le précipité lavé peut être facilement régénéré en plombate pour de nouvelles opérations.

Dans les essais d'application du procédé, on a trouvé qu'il était aisé d'éviter une des opérations qui le compliquent le plus : la séparation par évaporation et cristallisation des ferricyanures, d'avec le carbonate potassique. On y arrive, en ajoutant à la liqueur une quantité équivalente de ferricyanure de calcium. On réalise ainsi l'équation :

$$3Fe^2Cy^{12}K^6 + 3K^2CO^3 + Fe^2Cy^{12}Ca^3 = 4Fe^2Cy^{12}K^6 + 3Ca^2CO^3$$

En opérant à chaud, la craie se dépose vite, et la liqueur claire peut être décantée après quelques instants. Il n'y a ainsi aucune perte de ferricyanure.

D'après la théorie, il est assez indifférent d'ajouter le ferricyanure de calcium en substance ou dissous, avant ou après l'oxydation par le plombate. Cependant l'auteur préfère le second procédé, pour diverses raisons : L'acide carbonique est nécessaire pour produire la complète oxydation du ferrocyanure. Ce gaz sert d'une part à neutraliser l'alcali mis en liberté lors de l'oxydation du ferrocyanure en ferricyanure ; d'autre part, il forme avec l'oxyde de plomb, réduit du bioxyde, un carbonate basique. L'acide carbonique n'étant pas très soluble dans l'eau, il est évident que la présence d'un carbonate alcalin, qui se transforme passagèrement en bicarbonate ou sesquicarbonate, est utile comme véhicule de l'acide carbonique, qu'il cède à son tour au plombate de calcium. Un autre motif de donner la préférence à l'addition ultérieure du ferricyanure de calcium, est que la craie engendrée par la seconde réaction, est recueillie à l'état de pureté ; elle constitue un sous-produit d'une certaine valeur, tandis que sa présence dans le mélange d'oxyde ou de sous-carbonate de plomb et de craie résultant de la première réaction, serait plutôt un inconvénient pour la régénération du plombate de calcium.

Le ferricyanure de calcium s'obtient le plus aisément par le même procédé, c'est-à-dire par l'action du plombate de calcium sur le ferrocyanure de la même terre. Il est nécessaire de donner les plus grands soins à la désagrégation du plombate de calcium, c'est-à-dire qu'il convient d'amener ce produit à représenter un mélange intime et très fin de peroxyde de plomb et de craie ; à cette condition, la réaction marche très bien, surtout sous pression, entre quantités à peu près équivalentes des réactifs ou avec un très léger excès de l'oxydant. On oxyde le ferrocyanure calcique en solution concentrée, et on utilise directement la lessive de ferricyanure pour la double décomposition, avec le carbonate de potassium des lessives brutes de ferricyanure potassique.

La transformation du ferrocyanure en ferricyanure de calcium, s'opère à froid ou à une température modérée. On peut isoler par évaporation le sel alcalino terreux, mais il convient d'opérer dans le vide, parceque ce sel est un peu moins stable que les sels alcalins correspondants.

L'auteur se réserve de continuer l'étude de ce procédé.

La Fabrication de l'Acide azotiqu

Par **M. Oscar Guttmann**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mars 1893).

Avant d'aborder mon sujet, et pour éviter tout malentendu, je crois nécessaire de faire remarquer que, dans le présent mémoire, je ne m'occuperai que de la fabrication industrielle de l'acide azotique, telle qu'elle se pratique actuellement sur une grande échelle, en laissant de côté tous les autres procédés dans lesquels cet acide s'obtient soit directement, soit indirectement.

Le mode usuel de fabrication consiste à distiller un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique. A la température ordinaire, la réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{85}{NaAzO^3} + \underset{98}{H^2SO^4} = \underset{63}{HAzO^3} + \underset{120}{NaHSO^4}.$$

1 partie en poids d'azotate de soude pur et 1 partie 153 d'acide sulfurique monohydraté fournissent 0 partie 741 d'acide azotique monohydraté. La chaleur développée par cette réaction n'est pas suffisante pour que la double décomposition puisse aller jusqu'au bout, et pour cette raison, il faut avoir recours à une source de chaleur étrangère. Si le mélange subit une surchauffe locale, comme cela doit arriver au voisinage immédiat des parois du vase, il se produit une réaction différente :

$$\underset{170}{2\,NaAzO^3} + \underset{98}{H^2SO^4} = \underset{126}{2\,HAzO^3} + \underset{142}{Na^2SO^4}.$$

Il semble donc que la proportion la plus avantageuse à employer serait de 0 partie 576 d'acide sulfurique pour 1 partie d'azotate de soude. Mais, si on employait cette proportion, la température resterait à peu près constante, à environ 125° C, jusqu'à ce que la moitié de l'acide azotique de l'azotate ait passé dans le récipient. Pour extraire l'autre moitié de l'acide azotique, on aurait à faire agir le sulfate acide de soude formé sur l'azotate non décomposé, et cette action ne pourrait avoir lieu qu'à une température tellement élevée qu'une bonne partie de l'acide azotique serait décomposée en acide hypoazotique. En même temps, le sulfate de soude neutre resterait dans l'appareil sous forme d'un gâteau dur, et le fer serait attaqué vigoureusement.

En pratique, on emploie d'ordinaire poids égaux d'azotate de soude et d'acide sulfurique monohydraté et, dans le cas où on fait écouler automatiquement le bisulfate formé, on prend même un excédent de 8 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté. En d'autres termes, pour chaque cwt. (50 kilos environ) d'azotate de soude, on prend, soit 1 cwt 083 d'acide sulfurique de 1.840 de densité, soit 1 cwt 327 de 1.710 de densité, soit 1 cwt 656 de 1.530 de densité. Souvent, on modifie ces proportions, pour des raisons qui seront examinées plus loin.

Quelquefois, on ne prend que 1 cwt 333 d'acide sulfurique de 1.563 de densité au lieu de 1 cwt 575 qui correspondent aux proportions ci-dessus.

Avec ces proportions, on obtient un acide suffisamment pur pour la plupart des usages, bien qu'il renferme toujours une certaine quantité d'acide hypoazotique. Lorsqu'on veut avoir un acide concentré ou qu'on cherche à effectuer rapidement la distillation, le produit contient beaucoup plus d'acide hypoazotique, car, dans tous les cas, il est nécessaire de chauffer le mélange à une température plus élevée.

La durée de la distillation varie considérablement suivant la charge d'azotate de soude et la quantité d'acide sulfurique employée pour la décomposer. Dans quelques cas, l'opération exige 36 heures, mais la moyenne est d'environ 24 heures.

Dans mon procédé, l'espace de temps nécessaire pour la distillation se trouve réduit à environ 10 ou 12 heures. Aucun des procédés que je connais n'a réalisé une réduction aussi considérable.

Le rendement en acide azotique est bon dans presque toutes les fabriques.

Il dépend, en premier lieu, de la complète décomposition de la charge, opération qu'il est facile de suivre en examinant de temps à autre le bisulfate, et, en deuxième lieu, de la condensation plus ou moins complète des vapeurs d'acide azotique.

En règle générale, on obtient jusqu'à 95 pour 100 du rendement théorique, mais, avec des moyens de condensation perfectionnés, on peut avoir 99 pour 100 et même plus.

Il est difficile de comparer les quantités de charbon nécessaires pour la distillation, étant donné qu'elles dépendent avant tout de la qualité du combustible.

La consommation usuelle est d'environ 1 kilogramme de houille de la meilleure qualité pour chaque 2 kilogrammes d'azotate mis en charge, ou de 1 kilogr. 5 de houille par 1 kilo-

gramme d'acide azotique monohydraté obtenu. Mais, dans les systèmes perfectionnés, ces proportions ont été réduites respectivement de 0 kilogr. 2 à 0 kilogr. 3. Un chimiste américain, M. Hart, affirme qu'il a réduit la consommation de houille à 0 kilogr. 15 par kilogramme d'acide azotique monohydraté obtenu. Mais, j'ai quelque peine à le croire parce que cela équivaudrait à dire qu'il est possible de maintenir pendant 13 heures avec 50 kilogrammes de houille une chaleur suffisante pour distiller une charge de 500 kilogrammes d'azotate.

Le degré de pureté est un point très important à considérer dans l'acide azotique. L'acide hypoazotique, le chlore et les sulfates sont les impuretés qui se rencontrent le plus souvent dans cet acide. Comme il a été mentionné plus haut, la présence de l'acide hypoazotique est principalement due au suréchauffement et à la décomposition subséquente de l'acide azotique, mais il existe encore une autre source de cette impureté. Ainsi que l'on sait, même les meilleurs échantillons d'azotate de soude renferment du chlorure de sodium. Un produit de bonne qualité en contient de 0.3 à 0.7 pour 100. Sous l'action de l'acide sulfurique, le chlorure de sodium fournit de l'acide chlorhydrique qui attaque l'acide azotique avec mise en liberté de chlore et formation d'acide hypoazotique :

$$HAzO^3 + HCl = AzO^2 + Cl + H^2O.$$

Par conséquent, chaque unité pour 100 de chlorure de sodium détermine la perte de 1.453 pour 100 d'azotate de soude pur, la formation de 1 573 pour 100 d'acide hypoazotique, et de 0.607 pour 100 de chlore. Dans les condensateurs ordinaires, les vapeurs acides se trouvent en contact continuel avec l'acide condensé qui absorbe une grande partie du chlore libre.

Quant aux sulfates, ils ne se trouvent dans l'acide que dans le cas où, par suite d'un défaut de construction, le contenu de l'appareil à distiller déborde, et vient souiller l'acide dans le condensateur, ou bien lorsque, vers la fin de l'opération, la température devient suffisamment élevée pour que l'acide sulfurique du bisulfate soit vaporisé et entraîné dans le condensateur. Comme les sels sodiques qui restent dans l'appareil forment une masse compacte qui retient énergiquement les vapeurs azotiques, il est évident que plus on cherche à augmenter le rendement, plus on s'expose à souiller le produit par de l'acide sulfurique.

Il est très facile de varier à volonté la concentration de l'acide obtenu.

Si l'on désire avoir l'acide azotique le plus fort, soit à 95 pour 100 de monohydrate et au-dessus, l'azotate de soude employé doit être aussi sec que possible et l'acide sulfurique doit atteindre le maximum de concentration, soit 96 à 97 pour 100 d'acide monohydraté. En Amérique, on va même jusqu'à fondre l'azotate, pour éliminer toute trace d'humidité ; mais d'ordinaire, il suffit de le sécher par la chaleur perdue des produits de combustion, pour réduire sa teneur en eau à 1/2 pour 100 environ. Pour l'acide azotique du commerce de 1.420 de densité, on n'a pas besoin de sécher l'azotate, et on peut se servir d'acide sulfurique ordinaire. Avec un bon système de distillation et de condensation, l'acide sulfurique de 1.530 de densité suffit pour obtenir de l'acide azotique d'une densité moyenne de 1.380.

Par contre, il n'est pas facile de débarrasser l'acide azotique des impuretés qui le souillent. Pour éliminer les sulfates, il n'existe pas d'autre moyen que la redistillation. L'acide hypoazotique et le chlore peuvent être chassés par un procédé connu sous le nom de blanchiment. Ce procédé consiste à chauffer l'acide au bain-marie, et à le faire traverser par un courant d'air comprimé. C'est un procédé très lent qui exige environ deux jours. Il est plus facile d'opérer le blanchiment en faisant passer un courant d'air comprimé et *chaud* à travers l'acide; mais cette opération réduit la concentration de l'acide, et occasionne des pertes.

Il n'existe qu'un seul métal qui soit parfaitement approprié à la construction des appareils pour la distillation de l'acide azotique : c'est la fonte. La plupart des autres métaux sont rapidement attaqués par cet acide, et les matériaux qui ne le sont pas, sont incapables de résister à l'action de la chaleur.

Chaque ingénieur a sa fonte spéciale, mais, comme règle générale, le mélange de fer d'hématite de bonne qualité et de fonte brute blanche semble donner les meilleurs résultats.

Il faut se garder d'ajouter de la vieille ferraille au bain de fonte, attendu que, dans ce cas, la coulée renferme de la scorie qui est rapidement attaquée par l'acide.

La nature de la fonte constitue un facteur très important dans la vie d'un appareil. J'ai vu des cornues corrodées en moins de trois ans, tandis que d'autres travaillaient pendant plus de six années sans aucune usure apparente. Quelques parties des appareils s'usent plus rapidement que les autres ; les couvercles des cornues et les bouts des cylindres sont celles qui résistent le moins à l'action corrosive de l'acide, ce qui est dû à la condensation de vapeurs nitriques sur ces parties, surtout au début et vers la fin de la distillation, quand l'acide est faible.

Les efforts tentés en vue de diminuer l'usure des appareils et de faciliter l'extraction du

résidu de distillation, ont engendré un grand nombre de systèmes que je crois utile de passer rapidement en revue.

En premier lieu nous avons le cylindre classique. Nous le trouvons quelquefois seul, quelquefois en compagnie d'un autre cylindre, placé horizontalement dans un fourneau.

C'est un cylindre en fonte creux de 2 à 2 pieds et demi de diamètre, et de 5 à 6 pieds de longueur. L'épaisseur de la paroi varie de 1 pouce et demi à 2 pouces. Rarement le cylindre est fermé par un bout ; d'ordinaire les deux bouts sont mobiles. Quelquefois, au lieu d'être en fonte, les bouts du cylindre sont en pierre. Ces bouts sont munis d'ouvertures qui servent à introduire l'acide sulfurique et à évacuer les vapeurs nitriques. Pour introduire l'azotate de soude et retirer le résidu salin, on déplace un des couvercles de l'appareil, et quand on le fixe de nouveau, on lute le joint avec de l'argile. Le cylindre offre une forme très commode d'appareil à distiller ; la flamme l'embrasse sur toute sa surface, prévient la condensation de l'acide dans la partie supérieure de l'appareil, et diminue indirectement l'usure de celui-ci. D'autre part, les deux bouts du cylindre sont nécessairement exposés à l'action refroidissante de l'air, et s'usent de ce fait assez rapidement. C'est pour cette raison que les cylindres ne peuvent être employés que pour la fabrication de l'acide concentré ordinaire ; encore n'obtient-on qu'une petite proportion du rendement total à l'état concentré. L'acide azotique de haute concentration, tel que l'exige actuellement le commerce, ne peut pas être fabrique dans ces appareils.

Quelquefois la moitié supérieure du cylindre est doublée de briques à l'intérieur. A cet effet, ou bien le cylindre est muni à l'intérieur sur toute sa longueur, de deux rebords qui supportent les briques, ou bien sa moitié supérieure a un diamètre plus grand que la moitié inférieure, et peut être garnie de briques de façon à ce que le diamètre interne de l'appareil soit le même ; enfin, cette dernière forme est modifiée de telle sorte que le cylindre se compose de deux moitiés séparées, de diamètres inégaux et munies de rebords qui s'adaptent exactement les uns sur les autres. Après avoir doublé de briques la moitié supérieure qui est la plus grande, on joint les deux moitiés par des boulons. Si le cylindre a des rebords à l'intérieur, ceux-ci sont sujets à s'user rapidement ; s'il se compose de deux moitiés séparées, il est difficile de le rendre étanche. En somme, la doublure de briques n'est pas nécessaire, car la circonférence totale du cylindre est entourée de flammes et, si le tuyau d'abduction est placé dans une position convenable, il ne se produit presque pas de condensation. Mais quelquefois elle peut devenir très gênante. Même si les briques sont parfaitement réfractaires à l'action de l'acide, le mortier des joints est graduellement attaqué. Dès qu'il se produit la moindre fuite, les gaz trouvent leur chemin entre la maçonnerie et l'enveloppe, la fonte est vigoureusement corrodée, et les briques se détachent et tombent à l'intérieur du cylindre.

On a donné ainsi aux appareils à distiller la forme d'une auge fermée par le haut. On chargeait l'azotate de soude et l'acide sulfurique par une ouverture supérieure et on retirait le bisulfate de soude par une ouverture inférieure.

La main-d'œuvre exigée par les cylindres et leur travail relativement peu économique ont conduit à la construction de pots et de cornues. On emploie encore aujourd'hui dans quelques endroits un appareil à distiller qui se compose d'un simple pot de fer, à l'ouverture duquel s'adapte un couvercle de pierre muni d'un tube de dégagement. Cette sorte d'appareil dure très longtemps, le couvercle n'étant pas attaqué par l'acide ; mais elle ne convient pas au travail sur une grande échelle, parce que le couvercle doit être enlevé pour chaque charge et que le bisulfate doit être puisé dans le pot, ce qui ne manque pas d'offrir un grand inconvénient.

Dans un autre système, le pot est placé à l'intérieur du fourneau, de façon à ce qu'il soit entouré de flammes de tous les côtés. Le pot est muni d'un petit couvercle auquel correspond un couvercle plus grand dans la maçonnerie du fourneau. Le tuyau d'abduction se trouve sur le côté, comme dans les cornues de laboratoire, pour cette raison, le couvercle est fortement attaqué et l'acide contient des sulfates. Pour introduire la charge, on retire les deux couvercles, et à moins d'apporter à cette opération un soin particulier, on s'expose à verser une partie de la charge dans le conduit de fumée. Il n'existe aucun arrangement pour l'écoulement du bisulfate.

Pour traiter de petites quantités d'azotate de soude, on se sert avantageusement d'un pot qui, en fait, ne diffère que très peu d'une cornue. Il a une grande ouverture dans sa partie supérieure, pour introduire les charges d'azotate. Cette ouverture est fermée par un couvercle en pierre ou en fonte traversé par un tuyau étroit, par lequel on fait couler l'acide sulfurique sur la charge. Un autre tuyau en poterie sert à évacuer les gaz à l'intérieur du pot. Il dépasse d'une certaine longueur le couvercle, de manière à empêcher l'acide condensé de venir en contact avec le métal. On fait écouler le bisulfate par une ouverture pratiquée au fond du pot. Celui-ci est entouré tout entier par la flamme, et fournit, pour cette raison, une longue carrière en même temps que la quantité de combustible qu'il exige est relativement

faible. Ce système, un peu modifié, est employé dans une grande fabrique française où il donne de très bons résultats.

Pour le travail en grand, il convient d'employer des cornues de plus grande capacité, attendu que les manipulations sont à peu près les mêmes qu'avec de petites cornues, et que, en règle générale, les condenseurs en usage sont trop grands par rapport aux cornues. La puissance du condenseur détermine la limite de la capacité de la cornue, et pour cette raison, la charge maxima d'azotate ne dépasse pas 600 à 700 kilogrammes. Dans ce genre de travail, la moitié supérieure de la cornue doit rester vide, la masse se boursouflant beaucoup pendant la distillation, et naturellement, cette partie est plus sujette à usure que la partie inférieure de la cornue. Il serait très difficile de couler en une pièce des cornues de cette capacité et, en outre, leur mise en place offrirait de très grandes difficultés. C'est pour cela que les cornues se composent de plusieurs parties. Dans un système que j'ai imaginé, et qui donne des résultats très satisfaisants, la cornue est constituée par un vase hémisphérique qui contient le mélange d'azotate et d'acide sulfurique et est muni d'un tuyau pour l'écoulement du bisulfate, par un anneau et par un couvercle avec des trous pour l'introduction de la charge et le passage du tuyau de dégagement. L'anneau et le couvercle sont munis dans leur partie inférieure d'un rebord circulaire qui empêche l'acide condensé de couler le long des parois, et de palettes qui empêchent l'écume de passer dans les condensateurs. La maçonnerie doit être arrangée de manière à ce que les flammes entourent la cornue de tous les côtés.

Une cornue construite d'après le même système, mais de forme rectangulaire, est actuellement en opération dans une grande fabrique continentale. Cette forme réduit considérablement le coût de la maçonnerie, mais la cornue est plus difficile à couler et les angles finissent par se remplir de blocs de sulfate. Une autre cornue, imaginée par M. Walter F. Reid, et employée dans une fabrique continentale, offre cette particularité que toute sa partie verticale et le couvercle sont entourés d'une enveloppe de poterie.

Les gaz qui sortent de l'appareil sont formés par un mélange d'acide azoteux, de chlore, d'acide sulfurique, de vapeur d'eau et d'acide azotique. L'acide azoteux et le chlore ne se condensent pas, mais ils sont plus ou moins absorbés par l'acide azotique liquide. Le point d'ébullition de l'acide azotique étant situé à 86° c., le chlore et l'acide azoteux, s'ils sont absorbés, passeront à cette température. Il est donc nécessaire, ou bien que l'acide condensé soit maintenu à la température d'environ 80°, ou bien que la condensation et l'écoulement de l'acide soient assez rapides pour empêcher les impuretés de se condenser ou d'être absorbées.

Si la construction des appareils de distillation n'admet pas beaucoup de variété, la condensation de l'acide azotique offre un champ beaucoup plus vaste.

De temps immémorial, les pots ou récipients en poterie que tout le monde connaît ont servi à cet usage. Ce sont de simples flacons de Woolf, avec ou sans robinets d'écoulement, reliés par des tuyaux coudés. Quand la préparation de bons mastics était encore inconnue, ces tuyaux avaient des bouts coniques qui entraient à frottement dans les goulots en forme d'entonnoir, des récipients.

Actuellement, les tuyaux sont lutés par un mastic composé d'amiante et de silicate de soude, auquel on ajoute quelquefois du sulfate de baryte pour le durcir. Il faut avoir le soin d'étendre le silicate de soude d'environ 20 parties d'eau ; sans cela, le mastic absorbe l'eau et, en se dilatant, rompt les goulots.

Ces condensateurs exigent une main d'œuvre très considérable, et sont loin d'être parfaits. Un simple coup d'œil suffit pour se rendre compte que ce n'est que la surface externe du pot qui effectue la condensation. De plus, les récipients sont presque toujours partiellement remplis d'acide tiède qui réduit grandement la surface de condensation disponible, et qui se trouvant en contact constant avec les gaz, facilite leur absorption. Chaque récipient fournit un acide de concentration différente. Pour une cornue de 10 cwts (500 kilogrammes) d'azotate, on emploie toujours au moins douze récipients.

Le condensateur de Plisson et Devers, qui est encore en usage dans quelques vieilles fabriques, était déjà bien meilleur. Il se composait d'un grand nombre de pots disposés les uns sur les autres, de manière à former plusieurs colonnes. La première portion de l'acide était recueillie dans un récipient séparé. Les pots de la rangée la plus basse étaient réunis par des tuyaux de trop-plein, de telle sorte que l'acide ne pouvait dépasser un certain niveau, et s'écoulait du dernier pot dans un récipient. On obtient quelquefois un résultat analogue, en disposant les pots sur des gradins.

Marchal a apporté un important perfectionnement à l'appareil de Plisson et Devers. Il n'emploie qu'une seule rangée de pots, dont chacun s'adapte, par sa base conique, sur un tuyau d'abduction. De cette manière, les pots sont toujours vides, et l'acide obtenu a la même concentration. Pour augmenter la surface de condensation, un court tuyau est intercalé entre le corps du pot et le tuyau coudé.

Dans nombre de fabriques, on se sert de serpentins en terre cuite pour remplacer en partie les pots. Ces serpentins, placés dans un bac d'eau, constituent des réfrigérants très efficaces ; mais ils offrent aussi quelques graves inconvénients. A moins d'avoir été fabriqués avec des matériaux exceptionnellement bons, les serpentins se rompent souvent par suite de la différence de température entre les gaz chauds et l'eau. Leur fragilité constitue aussi un inconvénient dont il faut tenir compte. Mais la plus grande objection qu'on puisse faire à leur emploi, c'est que les gaz entrent dans les serpentins par le haut, et, à moins qu'ils ne s'y condensent entièrement (ce qui n'arrive jamais), il se produit, soit un arrêt du tirage, et, par conséquent, un ralentissement de la distillation, soit une certaine pression, à la faveur de laquelle un mélange de gaz et de liquide passe dans le récipient. Dans chaque cas, les impuretés sont absorbées par l'acide, et la totalité de la vapeur d'eau se trouve condensée. Comme résultat, on a un acide plus faible.

A ce propos, je crois utile de mentionner un procédé breveté par la *Chemische Fabrik Griessheim*. Les inventeurs placent le récipient collecteur entre la cornue et le condensateur qui offre un serpentin dans lequel les gaz entrent par le bas. Ils font arriver dans le collecteur un courant d'air comprimé qui blanchit l'acide et chasse le chlore et l'acide azoteux à travers le condensateur.

Dans le système *Valentiner*, (1) on fait le vide dans le condenseur, et on réduit de cette façon la température de la distillation.

Pour augmenter considérablement les surfaces de refroidissement et rendre inutile l'emploi de pots qui se cassent trop souvent, j'ai imaginé un système de condensation au moyen de longs tuyaux en poterie.

Ce système ne peut être réalisé qu'en employant les excellents matériaux fournis par Rohrmann.

Au début, chaque paire de tuyaux était réunie à la partie inférieure par un raccord coudé qui était muni d'un tuyau d'échappement débouchant dans un grand conduit en poterie. Le grand nombre de joints nécessitait des soins particuliers, et il était à peu près impossible de les rendre étanches. J'ai alors imaginé le « tuyau-chambre, » c'est-à-dire un tuyau dans lequel viennent s'insérer des tuyaux de condensation verticaux. Une batterie de tuyaux ainsi disposés fournit de très bons résultats. La condensation est rapide, et en même temps la vapeur et le chlore passent librement dans la tour sans venir en contact avec l'acide. La distillation peut être considérablement accélérée ; l'opération peut être terminée en douze à quatorze heures. Ces tuyaux résistent assez bien aux variations de température. Au fait, la forme cylindrique est la plus favorable dans ce genre de travail.

Bien que l'acide fabriqué au moyen de ces batteries soit presque exempt de chlore et de sulfates, et ne renferme qu'une proportion relativement petite d'acide hypoazotique, cette proportion est cependant rarement inférieure à 2 pour 100, lorsque la distillation est rapide, et que l'acide azotique obtenu est très concentré. Cette teneur en acide hypoazotique diminue la valeur du produit, les fabricants de dynamite, de poudre sans fumée, etc., exigeant un acide azotique aussi concentré que possible, et en même temps contenant le minimum d'acide hypoazotique. Le blanchiment ultérieur de l'acide réduirait sa concentration. Par conséquent, pour avoir un produit incolore, il faudrait avoir recours à une distillation lente qui ne fournirait qu'une petite proportion d'acide fort. J'ai paré à cet inconvénient, en partant des considérations suivantes :

On sait que, pour convertir l'acide azoteux en acide azotique, la présence d'air et d'eau est nécessaire. Il se produit une réaction qui peut être exprimée par l'équation :

$$3AzO^2 + H^2O = 2HAzO^3 + AzO$$

Le bioxyde d'azote formé est oxydé par l'air et transformé par l'eau en acide azotique. Or, l'acide le plus concentré qui s'obtient dans le travail en grand renferme encore 4 pour 100 environ d'eau, ce qui suffirait pour transformer une plus grande quantité d'acide azoteux que celle qui est contenue dans l'acide azotique. Si, par conséquent, on insufflait de l'air chaud dans le mélange gazeux avant qu'il commençât à se condenser, l'acide azoteux se convertirait en acide azotique. Cette considération m'a amené à employer un injecteur en poterie que je place dans la cheminée de la cornue.

[Pour la description plus détaillée des condenseurs perfectionnés de M. Oscar Guttmann, nous renvoyons nos lecteurs à l'article que nous publions plus loin (page 350) et que nous envoie cet éminent ingénieur.]

C'est un fait connu de tout le monde qu'aucun système de condensation n'est parfait et que, plus l'acide est fort, plus la proportion de vapeurs acides qui échappent à la condensation est considérable. Comme ces vapeurs constituent un danger pour la santé publique et

(1) Voir *Moniteur Scientifique, Brevets, pagination à part*, année 1893, p. 70.

que « l'*Alkali Act* » (Loi sur la fabrication de produits chimiques) prévoit que les gaz qui s'échappent des fabriques ne doivent pas contenir d'acide libre au-delà du maximum fixé, il a fallu recourir à des appareils spéciaux pour condenser les vapeurs acides avant la sortie des gaz. Ces appareils sont ordinairement connus sous le nom de « tours ».

Dans le système de Plisson et Devers, la dernière colonne de récipients était remplie de pierre-ponce sur laquelle tombait de l'eau goutte à goutte, et le récipient du haut était réuni à un serpentin.

Une méthode beaucoup plus efficace consistait à se servir de tours de coke, munies à leur partie supérieure d'une roue de Segner pour la distribution régulière de l'eau. Ces tours sont encore actuellement beaucoup employées, mais quelquefois elles s'engorgent, l'acide trouve un chemin droit, ou court à travers le coke et réduit ainsi au minimum l'action de la tour.

Pour desservir six cornues de 10 cwt (500 kilogrammes environ) chacune, la tour de coke doit avoir quarante-huit pieds de haut sur trois pieds de diamètre, ce qui représente une construction assez coûteuse.

A une époque plus récente, on a cherché à construire des tours semblables aux colonnes employées dans la distillation de l'alcool. Ces colonnes se composent d'un grand nombre de plateaux ; chacun de ces plateaux est traversé par un tube qui dépasse le fond d'une certaine hauteur et descend jusqu'au plateau inférieur. Le niveau du liquide est déterminé par la hauteur du tube, et l'absorption des gaz se fait dans des conditions favorables.

Mais la meilleure des tours est celle imaginée par M. Lunge et construite par M. Rohrmann. Dans son dispositif, elle est semblable à une tour à coke ordinaire, mais, au lieu d'être remplie de cette substance, elle contient un grand nombre de plaques minces en poterie. Chaque plaque est perforée de 1,200 petits trous munis chacun d'un rebord circulaire pour permettre au liquide d'atteindre une certaine hauteur avant de tomber sur la plaque inférieure. Les plaques reposent sur des anneaux en poterie et sont disposées de manière à ce que les trous de l'une correspondent aux espaces pleins de l'autre. Le liquide tombe, grâce à cette disposition, en une pluie fine, et présente une énorme surface d'absorption. La fabrication des plaques et des anneaux constitue un véritable tour d'adresse, étant donné qu'ils n'ont que 3/8 de pouce d'épaisseur pour un diamètre de 26 pouces.

Latour que je décris ici n'a que 10 pieds de hauteur, sans la base, et cependant elle possède la même puissance d'absorption que la tour à coke de 48 pieds mentionnée plus haut ; mais, tandis que cette dernière fournit tout au plus un acide de 1,260 de densité, le produit de la tour de Lunge-Rohrmann marque 1.380. Ceci est dû à ce que, dans la tour à coke, chaque goutte d'eau qui passe à travers le couvercle distributeur descend jusqu'en bas sans s'arrêter; par conséquent, il est nécessaire d'avoir un bon courant d'eau continu pour empêcher les gaz de s'échapper. Dans la tour Lunge Rohrmann, chaque goutte d'eau parcourt un long chemin en tombant d'un plateau dans l'autre, et l'eau peut être admise dans la tour goutte à goutte. On comprend que, dans ces conditions, l'engorgement de la tour et l'arrêt du passage des gaz ne se produisent jamais.

Le travail d'une fabrique d'acide azotique peut être contrôlé facilement au moyen d'un regard placé dans un tuyau avant la sortie des gaz dans la cheminée. Ceux-ci ne doivent présenter ici qu'une teinte légèrement jaune

Ayant tracé les grandes lignes de la fabrication de l'acide azotique, il me reste à dire quelques mots de la qualité du produit.

L'invention de la poudre sans fumée a donné une nouvelle impulsion à la fabrication de l'acide azotique, mais en même temps les exigences, en ce qui concerne la pureté et la concentration de l'acide, sont devenues beaucoup plus grandes. La fabrication de cet acide doit donc être conduite d'une manière plus scientifique que par le passé. M. Lunge et M. Rey ont montré que l'acide azotique offre la même particularité que l'acide sulfurique, à savoir que, dans les produits les plus concentrés, la densité n'augmente pas en proportion de la teneur en acide pur En même temps, MM. Lunge et Marchlewski ont prouvé d'une manière irréfutable que l'acide hypoazotique contenu dans l'acide azotique augmente considérablement sa densité. Par conséquent on ne peut plus vendre comme acide de la plus haute concentration un produit de 1,500 de densité, attendu qu'il ne contient que 94.09 d'acide pur, étant débarrassé de l'acide hypoazotique. Si, avec la même densité, le produit renferme 1 pour 100 d'acide hypoazotique, la teneur en acide pur ne sera que de 92.60 pour 100. C'est pour cette raison qu'il est d'usage d'acheter, soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide azotique, non pas d'après la densité, mais d'après la teneur en acide monohydraté pur. Ceci place certainement la fabrication de ces acides à un niveau plus élevé que par le passé. A. Bach.

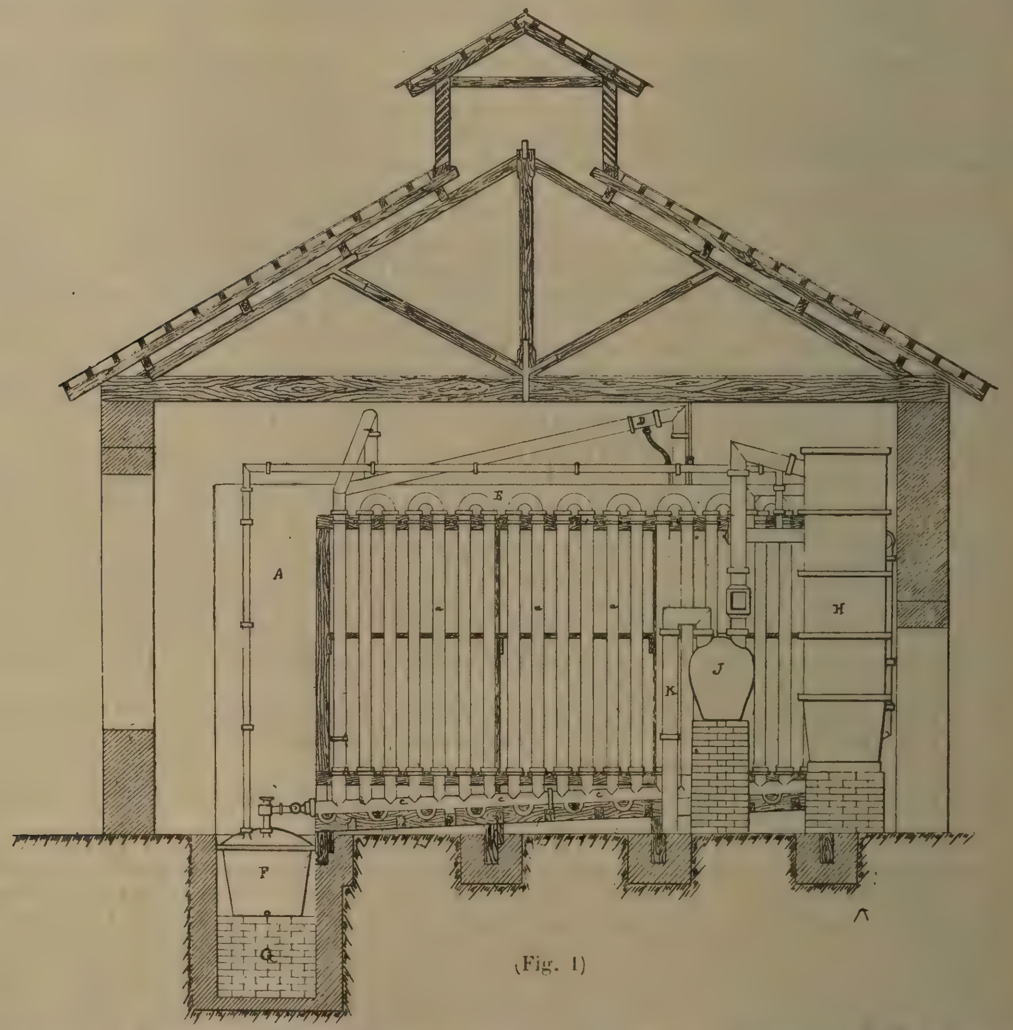
Condenseurs perfectionnés pour l'acide nitrique

Par **Oscar Guttmann.**

Depuis la publication de la dernière description du système Guttmann Rohrmann pour la condensation de l'acide nitrique, différentes modifications ont été brevetées et l'appareil perfectionné fonctionne en diverses usines.

Comme on le sait, dans ce système on refroidit les gaz nitriques dans de longs conduits en poteries, réunis les uns aux autres en haut par des raccords coudés, et à la partie inférieure par des raccords semblables, munis de tuyaux d'échappement, se rendant dans un grand conduit en poterie. De cette manière, les gaz sont aussi peu que possible en contact avec l'acide nitrique condensé.

Les derniers perfectionnements apportés sont relatifs à la suppression des tuyaux d'échappement et à la purification de l'acide.



(Fig. 1)

Cornue. — a. Batterie. — c. Tuyau à compartiments. — d. Siphons. — D. Injecteur. — H. Tour Lunge. — J. Tourie pour les dernières traces de gaz.— K.Conduite à la cheminée.—F. Vase collecteur.— G.Base.

La figure 1 donne une idée générale de la batterie condensante perfectionnée.

aa. Sont les tubes de condensation.

cc. Les chambres condensantes consistant en longs tubes de poteries divisés en compartiment ou chambres pour une série de cloisons.

Ces chambres sont réunies les unes aux autres et avec les tubes de condensation.

Pendant que les gaz passent à travers les raccords supérieurs d'une chambre dans l'autre, l'acide condensé coule sans interruption dans le condenseur F sans remplir les chambres, ni

rester trop longtemps en contact avec les gaz. Un dispositif spécial muni de robinets permet de fermer si l'on veut l'entrée du condenseur et de prendre des échantillons.

Un regard en verre permet de suivre la marche de l'opération par la coloration des vapeurs qui passent.

(Fig. 2)

Condenseur pour acide azotique avec réfrigération d'eau pour cornues traitant chacune 600 kilos d'azotate de soude
Brevet Oscar Guttmann et Ludwig Rohrmann,
Monit. Scient. Brevets 1893, *p.* 7.

Un tube f' réunit le collecteur avec la tour.

Les gaz qui échappent à la condensation dans la batterie vont à la tour Lunge Rohrmann H, et les dernières traces sont conduites à travers le récepteur J dans la cheminée K.

L'injecteur D joue un rôle très important dans ce procédé.

On sait que dans la distillation de l'acide nitrique la formation de l'acide hypoazotique ne peut être évitée.

Afin d'éliminer cet acide hypoazotique on suit de longs et coûteux procédés de blanchiment. On sait aussi que l'acide nitrique chauffé au bain-marie perd son acide hypoazotique par vaporisation à l'air.

De cette manière, la force de l'acide décroît, et il y a une petite perte ; comme d'autre part l'acide hypoazotique peut être converti en acide nitrique au moyen de l'air et de la vapeur d'eau, on a basé sur ce principe un nouveau procédé de purification.

Un petit serpentin en tube à gaz en fer est adapté dans la cheminée de la cornue, et on y insuffle de l'air comprimé. Ce serpentin est de telles dimensions que l'air en sort à une température comprise entre 70 et 80° (158 à 176 F).

L'air chaud se rend dans l'injecteur D, placé aussi près que possible de la cornue, afin que l'air puisse entrer en contact avec les gaz avant qu'une partie de ceux-ci ait eu le temps de se condenser.

D'habitude les gaz de la cornue sont (quand on fabrique de l'acide fortement concentré), un mélange d'environ 90 °/₀ d'acide nitrique, 2 à 3 °/₀ d'acide hypoazotique et 7 à 8 °/₀ d'eau, le tout sous forme de vapeur. C'est le meilleur état pour la réaction de l'air chaud.

L'acide hypoazotique se transforme en acide nitrique, aux dépens d'une partie de la vapeur d'eau, pendant que le reste séparé de l'acide se rend à la tour.

Ce procédé a différents avantages. L'injecteur augmente le

tirage dans la cornue, aussi la distillation a-t-elle lieu à plus basse température. Moins d'eau est alors transformée en vapeur, la transformation de l'acide hypoazotique demande aussi une certaine quantité d'eau, de sorte que finalement l'acide obtenu a une force correspondant à environ 96 °/₀ d'acide monohydraté.

En même temps, dans le cas de forte chauffe, l'acide hypoazotique n'est plus que de 1 °/₀. On peut prendre comme règle 0,75 °/₀. La consommation de charbon est aussi diminuée.

En raison de la forte concentration de l'acide, 5 °/₀ du rendement théorique sont transportés jusque dans la tour Lunge-Rohrmann.

En réglant convenablement l'opération, on peut récupérer dans celle-ci de l'acide à 96 °/₀ de monohydrate.

Quoique cette forme de batterie condensante travaille très-bien, et soit pratiquement indispensable pour la dénitration des acides bruts employés dans la fabrication de l'acide arsénique, ou dans les opérations similaires où il est essentiel que les gaz restent en contact avec l'air aussi longtemps que possible, il est certain que pour la fabrication de l'acide nitrique ordinaire, et principalement de l'acide étendu, son assez grand prix de revient primitif n'est pas toujours compensé par la plus grande concentration et la pureté de l'acide produit.

Les qualités exceptionnelles de l'appareil en poterie de M. Rohrmann, telles que sa résistance à de grandes variations de température et sa solidité, ont permis de remanier encore cette batterie ; la principale transformation réside dans l'usage d'une enveloppe d'eau pour refroidir les tuyaux.

La figure 2 montre un tel condenseur double à eau froide. Il est suffisamment grand pour 2 cornues de 600 kilogs de nitrate chaque, et a fonctionné avec d'excellents résultats pendant 3 mois. On voit que le nombre des conduits de condensation est réduit de 10 à 5. Ces conduits sont réunis en bas par une chambre de condensation et à la partie supérieure par des raccords.

La disposition des injecteurs, robinets à prise d'essai, collecteurs, tuyaux de conduite à la tour Lunge-Rohrmann reste identique à celle des autres batteries.

Les conduits sont entourés par une caisse de bois étanche dans laquelle circule de l'eau froide de bas en haut. Le châssis de la caisse est indépendant des tuyaux de telle sorte qu'ils ne sont soumis qu'à la pression de l'eau. La chambre de condensation inférieure n'a pas à supporter cette caisse qui vient reposer sur une planche fixée au-dessous de cette chambre. La figure 2 ne peut montrer comment les conduits sont isolés de la caisse. Pour cela, des anneaux de caoutchouc sont disposés sur les tubes et fixés par des brides de fer ; ils forment un joint imperméable entre la caisse et les tuyaux.

Même si les conduits devenaient légèrement ovales par déformation à la chaleur, le joint reste hermétiquement clos, et aucune goutte de liquide ne peut s'échapper.

Les avantages de ce condenseur sont très importants :

98 °/₀ du rendement théorique d'acide nitrique sont obtenus avec une force d'environ 96 °/₀ d'acide monohydraté, et 2 °/₀ environ seulement sont recueillis dans la tour comme acide à 76°. Ainsi le rendement en acide fort est augmenté d'environ 3 °/₀.

On penserait tout d'abord qu'avec une condensation aussi rapide, moins de vapeur d'eau parviendrait jusqu'à la tour et que l'acide produit serait plus faible. Ce n'est pas le cas. La condensation rapide facilite le travail de l'injecteur, augmente le tirage de la cornue, la température de distillation s'abaisse encore et moins d'eau passe en vapeur.

Comme preuve de ce fait, la consommation de charbon peut être réduite à 125 kilogr., soit environ 50 kilogr. pour 175 kilogr. d'acide nitrique fortement concentré.

D'un autre côté le pourcentage de l'acide hypoazotique est légèrement plus élevé, il ne peut cependant excéder 1 °/₀.

La consommation d'eau froide et d'air est insignifiante.

33 à 42 gallons d'eau sont nécessaires par heure pour un double condenseur et on consomme $1^{m3}5$ d'air (à 4 atmosphères de pression) pour chaque charge.

La durée d'une opération a aussi été réduite et n'est plus que de 9 à 11 heures. Comme les chambres de condensation et les tubes verticaux en poterie restent froids ou s'échauffent à peine, il n'y a pas à tenir compte de la casse.

Les condenseurs n'occupent qu'un très petit espace. Un double condenseur y compris le collecteur demande seulement 8 pieds de long sur 3 de large et 14 de hauteur. Le coût des condenseurs a été aussi réduit de moitié. Un condenseur pour 2 cornues complet avec injecteur, collecteur, etc. ., coûte 2,250 fr.; le châssis en bois, les anneaux de caoutchouc, les frettes environ 250 fr., ainsi le coût total pour une cornue pouvant charger 600 kilogr. de nitrate est d'environ 1.250 francs.

D'excellents résultats sont aussi obtenus avec ces condenseurs quand on fabrique de l'acide

nitrique moins concentré. Si on désire produire de l'acide absolument blanc, on peut aisément y parvenir en branchant un tube à air chaud dans le collecteur, et en y laissant circuler constamment un petit courant d'air durant la distillation, pour enlever les dernières traces d'acide hypoazotique.

Sur les préparations barytiques industrielles

(*Chemiker Zeitung*, 1893, p. 1847 et 1894, p. 67.)

Parmi les combinaisons barytiques employées dans l'industrie, il y en a trois dont la consommation s'accroît d'année en année. Ce sont :

1° Le chlorure de baryum ; 2° le sulfure de baryum ; 3° le peroxyde de baryum.

On se propose de donner dans cette étude une description des méthodes réellement suivies dans l'industrie, pour la préparation de ces composés.

I. Chlorure de baryum

Ce sel s'obtient industriellement par deux voies distinctes :

a/ par réduction du sulfate de baryte au moyen du charbon, en présence de chlorure de calcium (par fusion.)

b/ En attaquant le carbonate de baryum (withérite), par l'acide chlorhydrique.

De ces deux voies, la première seule mérite d'être étudiée ; seule, elle permet d'obtenir à bas prix du chlorure de baryum bien cristallisé, tandis que la seconde ne peut être suivie que dans des circonstances spéciales, lorsqu'il s'agit par exemple de préparer une solution de $BaCl^2$ pour la fabrication du blanc fixe, ou dans des pays où l'industrie ne dispose pas encore de chlorure de calcium, comme sous-produit ; c'est le cas en Russie, par exemple.

La fabrication du chlorure de baryum par fusion se divise en trois phases : 1° travail de usion ; 2° lixiviation ; 3° cristallisation. Nous examinerons successivement ces trois opérations.

I. Fusion

On pèse séparément et mélange aussi exactement que possible sur une aire dallée, à proximité du four :

Spath pesant à 93-95 °/o $BaSO^4$............	240 à 250 kilos
Chlorure de calcium à 70-75 °/o $CaCl^2$......	160 à 170 °/o
Poussier de charbon.........	85 à 90 kilos

Le spath doit être moulu très fin.

Le four est muni de deux portes latérales, pour le chargement et le déchargement ; l'une, la plus éloignée du foyer, reçoit la charge fraîche qu'on étale au moyen d'un ringard sur la sole du four. Au bout de deux heures, on pousse cette charge à l'avant du four, à proximité de la seconde porte ; elle est alors fréquemment remuée pour activer et compléter la réduction. Les réactions mises en jeu sont :

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO$$
$$BaS + CaCl^2 = BaCl^2 + CaS$$

En marche normale, on doit défourner et enfourner une charge toutes les deux heures.

Au lieu de chlorure de calcium fondu, on emploie aussi quelquefois les eaux-mères de la fabrication du chlorate de potasse. Ces lessives marquent en général 40°Bé ; on les mesure dans une grande marmite, on ajoute le sulfate de baryte et le charbon, et on forme le tout en une pâte épaisse qu'on porte à sécher dans la partie la moins chaude du four. L'évaporation de l'eau prenant un temps assez long, le séjour de la charge dans le four est augmenté d'une demi-heure environ, de sorte qu'au lieu de 5 charges, on n'en peut guère faire que 4 dans la journée. On ne peut d'ailleurs avoir qu'une charge à la fois dans l'appareil, parce que la masse dès le début coule, et occupe toute la sole du four.

Lorsqu'une fonte est achevée, on l'extrait au ringard, et on la reçoit dans des récipients en tôle coniques. Le produit brut est presque noir, à cassure grise. Les caractères d'une bonne fusion sont :

a) Cassure uniformément grise, montrant encore des particules de charbon non brûlé. Si tout le charbon a disparu, c'est signe que la réaction n'a pas été complète.

b) Les fragments doivent présenter à la cassure une structure uniforme ; si l'intérieur est poreux et l'extérieur demi-vitrifié, la lixiviation est malaisée.

c) La cassure ne doit pas présenter de taches blanchâtres. Celles-ci sont dues à du sulfate non transformé, et dans ce cas, il y a un déchet direct de fabrication.

Lorsque le produit a été chauffé à point et remué assez souvent, il est toujours assez riche, et l'extraction marche alors bien et vite. Il contient, en moyenne, de 59 à 60 0/0 de $BaCl^2$ et 0,05 à 0,1 0/0 de soufre.

Lorsqu'on augmente la proportion de chlorure de calcium, ou qu'on diminue le charbon

dans la charge, le produit contient un peu plus de soufre libre. Dans toutes circonstances, on cherche à réduire la dose de soufre libre au minimum, pour obtenir du chlorure de baryum d'autant plus blanc. Il est aussi bon d'éviter de charger un excès de chlorure de calcium, pour ne pas en enrichir inutilement les eaux-mères.

II. Lixiviation

L'extraction du produit brut s'opère dans des bacs en fer de 3 m. × 3 m. × 1m50, groupés par 5 ou 6 en étages. Ils sont munis d'un faux-fond sous lequel est situé le robinet de vidange.

On dispose dans un de ces bacs le produit de 28 à 30 fusions, concassé en fragments de la grosseur de la tête. Le bac se trouve ainsi plein jusqu'au bord. On fait couler à la surface de l'eau chaude, en même temps qu'on injecte de la vapeur par une baïonnette placée sous le faux fond. Après un certain temps d'ébullition, on lâche le liquide dans un bac inférieur. Il marque en général de 30 à 31. On envoie de l'eau chaude dans le premier réservoir, tout en laissant le robinet de vidange ouvert, jusqu'à ce que la lessive ne marque plus que 24 à 25° Bé. A ce moment, on ferme le robinet et interrompt l'arrivée de l'eau.

Au moyen d'une tige en fer, on s'assure que le bac ne contient plus de fragments solides et que toute la fonte s'est résolue en un schlamm homogène. S'il restait des fragments, il faudrait réchauffer le bac, et maintenir à l'ébullition jusqu'à disparition de tout bloc. Dans le cas contraire, si l'opération est bien réussie, on lâche la lessive forte à 25-25° Bé dans un troisième bac, et on remplit le premier d'eau ; on redonne la vapeur, puis on ouvre à la fois le robinet de vidange et le robinet d'amenée d'eau, de manière à maintenir le premier bac plein ; les lessives de plus en plus faibles sont recueillies dans d'autres réservoirs inférieurs, jusqu'à ce qu'elles ne marquent plus que 0 à 1° Bé. Il faut alors examiner les schlamms; séchés à 100°, ils ne doivent pas contenir plus de 0.4 à 0.5 0/0 de chlorure de baryum. S'il en est ainsi, on les considère comme épuisés et les élimine. Les lessives faibles de 0 à 24° Bé servent, au lieu d'eau pure, à la lixiviation d'opérations suivantes.

III. Cristallisation

Les lessives fortes, 24° et au-dessus, obtenues comme on l'a dit, sont, après une décantation sommaire, envoyées au moyen d'un injecteur, dans un réservoir plus élevé, où elles subissent une première épuration. Celle-ci consiste dans l'injection simultanée au sein du liquide, de vapeur d'eau et de gaz carbonique. Ce dernier peut être avantageusement emprunté à un four à chaux. On continue le traitement, jusqu'à ce qu'une prise d'essai de la liqueur filtrée, additionnée d'acétate basique de plomb, ne se colore plus en brun, c'est-à-dire jusqu'à disparition de tout le soufre. En général, ce temps de l'opération dure environ deux heures. Lorsque l'on a atteint le point voulu, on passe la lessive dans un décanteur, où on la laisse au repos pendant 2 ou 3 heures.

L'évaporation se pratique dans des marmites en fonte. Les lessives y sont d'abord neutralisées par addition d'acide chlorhydrique, puis évaporées à 30° Bé ; elles commencent alors à se couvrir d'un voile cristallin. On les répartit dans une série de cristallisoirs en fonte.

Pour éviter que les cristaux ne prennent une coloration rouge par le fer dissous, aussi bien dans les poêles d'évaporation que dans les cristallisoirs, ceux-ci doivent être assez souvent nettoyés, et enduits d'un vernis protecteur. La cristallisation achevée, on essore le chlorure de baryum et l'empaquète en sacs ou en fûts.

Les eaux-mères retournent dans les bacs de lixiviation.

Au fur et à mesure que les mêmes eaux servent à extraire de nouvelles fontes, elles s'enrichissent en chlorure de calcium, et il arrive un moment où il devient nécessaire d'éliminer ce sel, les cristaux de chlorure de baryum, déposés d'eaux-mères riches en $CaCl^2$ jaunissant assez vite. Lors donc que la proportion de chlorure de calcium atteint environ 200 grammes par litre, on les évapore à part ; les cristaux recueillis sont mélangés à d'autres si leur couleur n'est pas anormale, ou on les ajoute au produit direct de la fonte. Les eaux-mères riches en chlorure de calcium sont ajoutées à des charges fraîches pour la quantité de sel sec $CaCl^2$ qu'elles contiennent, en remplacement d'un poids équivalent de chlorure de calcium desséché.

Si l'on n'a pas en vue d'obtenir le chlorure de baryum cristallisé, mais bien le sel calciné, on fait passer les eaux-mères de la première cristallisation dans une marmite de Thelen (Voir Lunge. *Industrie de la Soude*, trad. française), chauffée directement. L'agitateur mécanique se charge de fins cristaux de chlorure de baryum déposés par évaporation. On les recueille et les place humides sur la sole d'un four à calciner, où on les sèche exactement, en remuant souvent à l'aide d'un grattoir en fer. On les emballe en fûts de bois. Un pareil produit contient environ 95 0/0 de $BaCl^2$ sec, un peu de chlorure de calcium et d'eau.

II. Sulfure de baryum

La fabrication du sulfure de baryum brut est réalisée dans les mêmes conditions, et dans

le même appareil que ceux que nous avons décrits pour la préparation du chlorure de baryum. Il suffit, bien entendu, de supprimer le chlorure de calcium de la charge, et de le remplacer par un agglomérant en proportions convenables : on emploie le plus souvent à cet effet le goudron de houille. Lorsque le mélange est devenu pâteux sur la sole du four, on le remue fréquemment avec un ringard en fer, pour amener un contact intime de toutes les parties. La fonte dure environ 2 heures 1/2. On la reçoit, comme celle de $BaCl^2$, dans des récipients en fer, qui doivent être munis de couvercles fermant assez exactement pour empêcher la décomposition de la croûte superficielle par l'air, durant le refroidissement.

La fonte bien réussie doit contenir de 65 à 67 0/0 de BaS. Il ne faut pas perdre le temps pour l'emballer dans les fûts d'expédition, à cause de son hygroscopicité ; elle attire vite l'humidité, s'agglomère en masses, et blanchit à la surface par suite de la formation de $Ba(OH)^2$ et de $Ba(SH)^2$. Les blocs ainsi dépréciés sont mis de côté, et refondus avec la charge suivante.

Le contrôle analytique de la fabrication se borne à un dosage de BaS dans la fonte brute. A cet effet, on dissout 5 grammes du produit dans l'eau à 60-70° C, on ajoute, sans filtrer, un excès d'acide chlorhydrique, on filtre dans un matras de 500 cc., complète le volume avec les eaux de lavage. On dose la baryte dans 100 cc. de cette liqueur sous forme de sulfate de baryte, et on calcule en sulfure de baryum.

III. Peroxyde de baryum

Cette préparation s'effectue en deux temps distincts :

a) Préparation de nitrate de baryum.

b) Transformation de ce sel en peroxyde.

a) *Nitrate de baryum.*

Ce sel s'obtient par double décomposition entre le chlorure de baryum et le nitrate de sodium. Dans une marmite en fonte, on dissout dans l'eau, avec chauffage direct à la vapeur, 1,100 kilogr. de chlorure de baryum cristallisé. Lorsque la liqueur marque 32° Bé chaud, on laisse déposer et décante à clair dans un double fond en cuivre où on la porte à l'ébullition. On ajoute peu à peu, en maintenant toujours en plein bouillon, une quantité de salpêtre du Chili, équivalente au sel à décomposer, et sec, de façon à tenir la liqueur très concentrée. Le nitrate de baryum peu soluble se dépose ; on le met à égoutter sur un plan incliné disposé de telle manière que les eaux-mères refluent dans la marmite à double décomposition. On arrose les cristaux avec très peu d'eau froide et les débarrasse le plus possible d'eaux-mères à l'essoreuse, où dans un appareil à succion. Le sel brut est purifié par recristallisation dans des bacs en bois doublés de plomb de 2 mètres 50 de long sur 1 millim. de large et 0 millim. 80 de profondeur. La solution doit marquer environ 24° Bé. Suivant la saison, la cristallisation dure de 2 à 4 jours.

Les eaux-mères servent à de nouvelles recristallisations, jusqu'à ce qu'elles soient trop chargées de sels étrangers ; on les concentre alors deux fois, puis les rejette, un traitement plus complet ne paraissant plus offrir d'avantage économique. On a obtenu, par exemple, dès la 2^me^ évaporation, des cristaux contenant 8 0/0 de $Ba(AzO^3)^2$; à la 3^me^ évaporation, les cristaux ne contenaient plus que 2,2 0/0 de ce sel.

Le sel déposé dans les cristallisoirs est égoutté, lavé avec un peu d'eau froide, et transformé, comme on le verra plus loin, en bioxyde de baryum.

Quant aux liqueurs-mères de la double décomposition, qui ne contiennent à peu près que du chlorure de sodium, on les utilise à un emploi quelconque, par exemple à la préparation du sel ammoniac.

b) *Transformation du nitrate en peroxyde de baryum.*

Cette transformation comporte elle-même deux opérations : 1° La calcination du nitrate ; 2° la production du peroxyde au moyen de ce produit de calcination.

1° On emploie, pour calciner le nitrate, un foyer en matériaux réfractaires dont la grille, formée de tiges très rapprochéés, occupe toute la surface inférieure. Sur cette grille sont disposés sur des briques, les creusets en argile ou en grès, contenant chacun 16 kilogr. environ de nitrate, remplis jusqu'à la gueule et munis de leur couvercle.

Lorsqu'on a disposé sur la grille 24 creusets semblables formant une charge totale de 280 kilogr. de nitrate de baryte, on jette autour de chacun d'eux une pelletée de charbon de bois allumé, qu'on couvre de coke en menus morceaux. On laisse le coke rougir durant 1/4 d'heure environ, puis on ajoute une nouvelle charge du même coubustible, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la couche de coke arrive à hauteur du couvercle. Il faut, durant ce temps de l'opération, régler le tirage du fourneau, pour que le chauffage ne soit pas trop rapide, sinon, l'on court le risque de faire éclater les creusets. Si le coke prend feu trop vite, on le couvre d'un peu de poussier humide et le tasse pour ralentir la combustion, tout en chargeant assez

de combustible pour que les creusets en restent toujours couverts jusqu'à l'orifice. Au bout de 4 heures environ, le nitrate de baryum fond ; on augmente un peu l'intensité du feu qu'on maintient durant 3 heures. La masse épaissit peu à peu, et finit par se solidifier. A ce moment, on charge encore le fourneau, de façon cette fois à couvrir le couvercle de coke, on donne un dernier coup de feu, et laisse en l'état jusqu'au lendemain.

2° Le culot détaché du creuset est enfermé dans un récipient en fer, à couvercle hermétique, jusqu'à complet refroidissement. On concasse ensuite le produit en fragments de la grosseur d'une noix, que l'on dispose dans une sorte de gouttière hémi-cylindrique en fer d'environ 1 mètre de long, où il va subir une seconde calcination au rouge dans un courant d'air sec et débarrassé de gaz carbonique. Le four où s'opère cette calcination comporte comme organes principaux deux cylindres parallèles en fonte, montés dans la maçonnerie qu'ils dépassent aux deux extrémités. Ces cylindres ont environ 160 millimètres de diamètre et 2 mètres 50 de longueur. Ils communiquent d'une part, avec une cheminée d'appel munie d'un registre, et d'autre part, avec un réservoir où l'air se débarrasse de gaz carbonique et de vapeur d'eau par un passage sur des fragments de soude caustique portés sur un faux fond. Des carreaux de vitre ménagés à hauteur convenable dans la maçonnerie du four, permettent de suivre l'opération, en estimant à l'œil la température des cylindres qui doit être maintenue durant toute l'opération, au rouge sombre. On commence par chauffer le four, et lorsqu'on juge que la température convenable est atteinte, on charge les gouttières emplies du produit de calcination et laisse passer l'air pur et sec ; au bout de 4 heures environ, l'opération est considérée comme terminée. On sort les gouttières et les laisse refroidir.

Le produit est versé sur une table où on le trie. Si la transformation est complète, la masse a une couleur verdâtre ; s'il y a des parties blanches ou grises, on les sépare, pour les soumettre de nouveau à la calcination avec l'opération suivante. Le peroxyde trié est moulu, tamisé et emballé en fûts d'environ 200 kilogr., en bois épais et doublés de papier.

Sur la concentration de l'acide sulfurique

Les mines de Freiberg (Saxe) emploient, pour la concentration de l'acide sulfurique de 50 à 60° Bé, un appareil dont nous trouvons la description dans le *Zeitschr. f. ang. Ch.* 1893 p. 91. Cet appareil se compose de deux bacs couplés de 3m90 de long, 2m94 de large et 0m35 de profondeur, chacun d'eux est divisé par deux cloisons verticales en trois compartiments de 3m90 1m24. Les bois du cadre et du fond ont une épaisseur de 7 c/m ; ceux des cloisons de 5 c/m. Ils sont garnis d'un revêtement de plomb pauvre de 5 m/m d'épaisseur. Dans chacun des six compartiments est disposé en serpentin un tuyau de plomb mou, développant 56 mètres, d'un diamètre extérieur de 28 m/m à parois de 7 m/m, reposant sur des bouts de tuyaux de plomb. Le tout est couvert d'un dôme en plomb dur à 6 % d'antimoine, avec dispositif pour le reflux et la sortie des vapeurs condensées. Pour les détails de construction, nous renvoyons au mémoire de A. Junge, *loc. cit.* avec esquisses.

La vapeur circule dans les serpentins sous une pression, réglée par un détendeur, de 2 1/2 atmosphères, avec laquelle l'évaporation est presque aussi active que sous la pression de 3 atmosphères, tandis que l'appareil est bien plus ménagé. L'acide pénétrant dans le premier compartiment à 50-51e, en sort avec la concentration indiquée au schéma ci-dessous, avec les températures correspondantes.

N° du compartiment	1	2	3	4	5	6
Concentration en degrés Bé.	54°.0	56.°1	57.°4	58.°6	59.°4	60.°2
Température	125.°1	126.°7	127.°0	127.°9	128.°2	128.°6

Comme perfectionnement aux appareils de concentration, rappelons l'appareil condensateur pour poêles d'évaporation de la fabrique Rhénania. (Voir brevets du *Moniteur Scientifique* 1893. p. 163).

Si les producteurs d'acide sulfurique font tous leurs efforts pour s'affranchir du platine pour la concentration de l'acide sulfurique de 60 à 65-66° Bé, les fabricants d'appareils en platine s'efforcent de leur côté de produire des modèles perfectionnés, utilisant le mieux possible la chaleur avec usure réduite au minimum. (Voir notre précédente revue sur ce sujet. *Monit. Scient.* mai 1893. p. 366.)

G. Siebert fait construire par la raffinerie et fonderie de platine de Hanau un appareil dit « à cascade » dont nous empruntons la description au *Zeitschr. f. ang. chemie* 1893, p. 346.

« Les fabricants d'appareils évaporatoires en platine se sont principalement attachés jusqu'ici à mettre en contact les plus petites quantités possible d'acide avec les surfaces de chauffe les plus développées, de manière à augmenter le rendement de l'appareil, tout en réduisant la dépense du combustible et l'usure du platine au minimum.

« Dans cet ordre d'idées, les derniers modèles de Delplace et Prentice donnent de bons résultats ; mais ils sont dépassés de beaucoup par mon nouvel appareil à cascade. (Fig. 1).

« L'acide pénètre dans l'appareil par le godet *d* et l'ouverture *e*, coule de gradin en gradin, en couche mince jusqu'au bas et arrive par *i* dans le refroidisseur. Chaque gradin opère ainsi comme un poêle d'évaporation individuel, et l'on obtient avec cet appareil des résultats surprenants. L'essai en a été fait dans la fabrique de produits chimiques de Hugo Blank à Kœnigs-Wusterhausen.

L'acide pénètre dans l'auge d'arrivée à 59-60° Bé à une température de 130-140° C.

(Fig. 1)

b — Chapiteau.
d — Auge d'entrée de l'acide.
e — Ouverture par où l'acide pénètre dans l'appareil.
f — Cloison formant fermeture hydraulique
c — *s* — *s* — Gradins.
i — Ouverture de sortie de l'acide concentrée.

Le rendement par 24 heures est, en marche normale :

	5.000 kilos	d'acide à	97 °/₀ SO^4H^2	— Acide distillé marquant	40 à 45° Bé.
ou	6.000	» »	96 °/₀	» » »	35 à 40° Bé.

en marche forcée on a produit, en 24 heures :

	8.000 kilos	d'acide à	95 °/₀ SO^4H^2	— Acide distillé à	20 à 25° Bé.
ou	9.000	» »	94 °/₀	» »	18 à 20° Bé.
ou	11.000	» »	93 °/₀	» »	12 à 14° Bé.

Durant plusieurs semaines de marche moyenne, on a produit par 24 heures, de 8,500 à 8,600 d'acide à 93-94 °/₀ de SO^4H^2 avec une dépense en charbon de 14 °/₀ de l'acide produit.

« On sait que dans le Delplace-Prentice. les acides distillés sont beaucoup plus riches ; ils marquent par exemple de 30 à 35° pour l'acide à 93 °/₀ alors qu'ils ne sont qu'à 12 à 14° Bé (degré pris à la température de 15° C) avec mon nouvel appareil. A noter aussi qu'on ne peut, avec un seul des anciens évaporateurs, obtenir un acide à degré élevé, en marche continue ; tandis que l'on amène aisément avec l'appareil à cascade l'acide à 95-96 et même 97 °/₀ SO^4H^2. Il suffit pour cela de régler l'arrivée de l'acide. Le fabricant produit donc avec un seul et même appareil l'acide à tel degré qu'il convient.

« Le poids de platine pour une longueur de 1m55 et 50 cent. de largeur est de 23 kil. 600. En raison de son rendement un seul appareil à cascade équivaut comme production à deux appareils de l'ancien système. Après évaporation de 243 tonnes d'acide à 93-94 et 95 °/₀ SO^4H^2, on n'a pas constaté d'usure nécessitant une réparation. Comme les gradins inférieurs seuls du système sont en contact avec l'acide le plus concentré, l'usure ne porte que sur une partie de l'appareil, ce qui constitue encore un avantage marqué sur les anciennes constructions. »

A. H. Bucherer a proposé d'utiliser la chaleur électrique pour la concentration de l'acide sulfurique.

C. Haussermann et Fr. Niethammer (*Chemiker Zeitung* 1893, p. 1907) ont institué une série d'expériences dans cette direction, et constaté que l'on arrive, avec des dispositifs convenables, à échauffer l'acide par le passage de courants alternatifs à haute fréquence sans électrolyse sensible ; mais la dépense d'énergie nécessaire pour amener 1 kilogr. d'acide à 60° à la concentration de 65 Bé est considérable, et se chiffre par 296 Watt heures. Ces auteurs concluent : « Bien que l'on puisse admettre que dans le travail en grand, on arriverait au même résultat avec une moindre perte de chaleur, il est cependant très improbable que l'emploi de l'électricité devienne jamais technique pour la concentration de l'acide sulfurique ». Nous sommes de leur avis. La transformation de l'énergie électrique en chaleur est une « dégradation » d'énergie suivant l'expression anglaise. Il n'est encore venu à l'idée de personne de chauffer le foyer d'une machine avec des plateaux d'ébène.

Dans le but d'appliquer la congélation à la concentration de l'acide sulfurique, le Dr J. Thilo a étudié, dans le laboratoire de R. Richet à Berlin, les points de solidification de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration. Pratiquement, ce travail n'a pas conduit au

résultat cherché. A titre documentaire, et en raison des singularités observées, nous donnons néanmoins un extrait assez étendu de ce travail (*Chemiker Zeitung* 1892, p. 1688).

Les points de congélation de l'acide sulfurique à diverses concentrations fournissent une courbe d'une extraordinaire irrégularité. Elle offre une allure brisée irrégulière qu'on n'a pas observée jusqu'ici dans l'étude des phénomènes de cet ordre. Les températures ont été mesurées au moyen de thermomètres à alcool construits spécialement et gradués pour les basses températures. On sait que la production des grands froids est réalisée dans le laboratoire de Pictet en trois cycles :

Le premier, où le froid est produit par l'évaporation d'un mélange d'anhydrides sulfureux et carbonique liquides, conduit à des températures d'environ — 100° C. Dans le second cycle, où l'on condense et volatilise alternativement du protoxyde d'azote, on atteint —150° C. Enfin dans le troisième, le gaz liquéfié et de nouveau dilaté fait tomber la température jusqu'au dessous de — 200° C. A l'exception des acides sulfuriques compris entre $H^2SO^4 + 2H^2O$ et $H^2SO^4 + 10H^2O$ inclusivement, tous les acides ont pu être congelés avec le froid du premier cycle. Tous ces acides présentent à un degré marqué le phénomène de la surfusion. Par exemple, le thermomètre plongé dans $H^2SO^4 + 10\ H^2O$ était tombé jusqu'à — 109°, avant qu'on ait observé la moindre cristallisation ; le liquide avait pris une consistance épaisse, gélatineuse. Après quelques minutes, en reprenant l'observation, on constate que la masse est entièrement cristallisée, et que la température est remontée à 88°. On observe des faits analogues pour les acides $H^2SO^4 + 2$, 4, 6 et 8 H^2O.

Le tableau I donne, colonne A le rapport des molécules d'eau et d'acide du mélange essayé, colonne B la teneur °/₀ en acide sulfurique réel SO^4H^2, les colonnes C et D les poids spécifiques et les points de congélation correspondants :

TABLEAU I. — Points de congélation des acides sulfuriques à diverses concentrations

A FORMULE	B °/₀ EN SO^4H^2	C POIDS SPÉCIFIQUE	D POINT DE CONGÉLATION
H^2SO^4	100	1.842	+ 10°5
—	95. 2	1.834	— 24°5
—	89.17	1.815	— 47°
—	88.88	1.813	— 55°
$H^2SO^4 + H^2O$	84.48	1.777	+ 3°5
—	83.82	1.772	+ 4°5
—	83.74	1.771	+ 5°
—	83.00	1.765	+ 8°
—	80.84	1.743	+ 2°5
—	80.09	1.734	+ 1°5
—	77.02	1.701	— 14°
—	74.85	1.673	— 41°
$H^2SO^4 +\ 2\ H^2O$	73.08	1.650	— 70°
$H^2SO^4 +\ 4\ H^2O$	57.65	1.476	— 40°
$H^2SO^4 +\ 6\ H^2O$	47.57	1.376	— 50°
$H^2SO^4 +\ 8\ H^2O$	40.50	1.311	— 65°
$H^2SO^4 +\ 10\ H^2O$	35.25	1.268	— 88°
$H^2SO^4 +\ 11\ H^2O$	33.11	1.249	— 75°
$H^2\text{-}O^4 +\ 12\ H^2O$	31.21	1.233	— 55°
$H^2SO^4 +\ 13\ H^2O$	29.52	1.219	— 45°
$H^2SO^4 +\ 14\ H^2O$	28.	1.207	— 40°
$H^2SO^4 +\ 15\ H^2O$	26.63	1.196	— 34°
$H^2SO^4 +\ 16\ H^2O$	25.39	1.187	— 26°5
$H^2SO^4 +\ 18\ H^2O$	23.22	1.170	— 19°
$H^2SO^4 +\ 20\ H^2O$	21.40	1.157	— 17°
$H^2SO^4 +\ 25\ H^2O$	17.88	1.129	— 8°5
$H^2SO^4 +\ 30\ H^2O$	15.36	1.109	— 6°5
$H^2SO^4 +\ 40\ H^2O$	11.98	1.084	— 4°5
$H^2SO^4 +\ 50\ H^2O$	9.82	1.067	— 3°5
$H^2SO^4 +\ 75\ H^2O$	6.77	1.045	0°
$H^2SO^4 +\ 100\ H^2O$	5.16	1.032	+ 2°5
$H^2SO^4 +\ 150\ H^2O$	3. 5	1.020	+ 3°
$H^2SO^4 +\ 200\ H^2O$	2.65	1.013	+ 4°
$H^2SO^4 +\ 300\ H^2O$	1.78	1.007	+ 4°5
$H^2SO^4 +\ 320\ H^2O$	1.67	1.006	+ 3°5
$H^2SO^4 +\ 340\ H^2O$	1.58	1.006	+ 2°5
$H^2SO^4 +\ 360\ H^2O$	1.50	1.005	+ 1°5
$H^2SO^4 +\ 400\ H^2O$	1.34	1.005	+ 1°
$H^2SO^4 +\ 1000\ H^2O$	0.54	1.001	— 0°5

Pour la plupart des concentrations essayées, l'auteur a de plus titré l'acide de la partie cristallisée, et celui de la partie liquide. Dans un petit nombre de cas seulement, la proportion s'est trouvée la même, et ces cas coïncident précisément avec les teneurs en acide qui correspondent à des maxima ou minima de la courbe, c'est-à-dire, probablement à des combinaisons définies. Dans les autres cas, la partie liquide était en général plus riche en acide que la partie cristallisée. Toutefois, les différences sont toujours assez faibles, et ne dépassent pas, pour des concentrations supérieures à $H^2SO^4 + 10\ H^2O$, 3 à 4 °/₀.

ALCALOIDES — PRODUITS PHARMACEUTIQUES — ESSENCES — EXTRAITS

Les recherches relatives aux alcaloïdes ont pris dans ces dernières années une importance considérable, surtout en Allemagne, où un certain nombre de chimistes comme Hesse, Freund, et quelques autres semblent vouloir accaparer l'étude de cet important groupe de principes immédiats.

La purification et la constitution des alcaloïdes connus, la découverte de nouveaux membres de cette grande famille excitent à un haut degré l'intérêt des chimistes.

En particulier, les travaux relatifs aux alcaloïdes du quinquina ouvrent à l'heure actuelle des horizons nouveaux à tout esprit réfléchi.

Les isoméries multiples que l'on rencontre dans la cinchonine, et qui seront probablement encadrées bientôt par des considérations stéréochimiques, ne sont pas des moins intéressantes.

Nous commencerons donc par la revue des publications parues récemment sur les différents groupes d'alcaloïdes.

Sur la Cinchonine

Par **M. O. Hesse**

(*Annales de Liebig*, 276, p. 89).

On sait que la quinine et la conquinine donnent dans certaines conditions la quinicine ; la cinchonine et la cinchonidine donnent la cinchonicine correspondante. Pasteur expliquait cette transformation en supposant dans les deux paires d'alcaloïdes, deux groupes atomiques optiquement actifs, dont l'un aurait perdu son activité optique dans la transformation.

Le Bel et Vant'Hoff déduisirent le pouvoir optique des corps de la présence d'atomes de carbone asymétrique, ainsi que de leur constitution, de sorte que cette hypothèse signifie dans le cas actuel, que la quinine et la conquinine d'une part, la cinchonidine et la cinchonine de l'autre, renferment deux atomes de carbone asymétrique.

On sait d'ailleurs que dans les mêmes circonstances où se produisent les transformations précédentes, l'hydroquinine et l'hydroconquinine, comme l'hydrocinchonidine et l'hydrocinchonine, se transforment en bases amorphes ; on sait encore que les bases qui proviennent de l'hydroquinine et de l'hydroconquinine sont différentes, de même que celles qui proviennent de l'hydrocinchonidine et de l'hydrocinchonine.

Il en résulte que l'introduction d'hydrogène dans les molécules dont il s'agit a fait perdre aux atomes de carbone asymétrique leur mobilité. Si ces atomes pouvaient se mouvoir librement dans toutes les directions, il existerait, dans l'hypothèse de la présence de deux de ces atomes, seize isomères pour chacun des quatre alcaloïdes mentionnés.

Je me suis occupé à plusieurs reprises de la transformation de ces alcaloïdes ; il me vint à l'idée, en continuation de cette recherche, de voir combien des isomères calculés pour la cinchonine ont été obtenus.

Comme dans l'intervalle d'autres personnes (1), ont entamé des recherches sur ce sujet et en partie à des points de vue analogues, je me suis limité à faire agir sur la cinchonine dans les circonstances les plus variées, les acides sulfurique et chlorhydrique. Cependant j'ai exclu l'acide sulfurique contenant 50 °/₀ de SO^4H^2 que Yungfleisch et Léger ont fait agir à 120° pendant 48 heures au réfrigérant ascendant sur la cinchonine.

Parmi les isomères de la cinchonine résultant de celle-ci je me suis adressé jusqu'ici à la cinchonicine, l'apocinchonine, l'homocinchonine et l'isocinchonine. Relativement à ce dernier alcaloïde, je me permettrai encore quelques remarques.

Je l'ai obtenu, comme on le sait, par dissolution du sulfate de cinchonine dans l'acide sulfurique. Sous le même nom, Comstock et Königs décrivirent presque simultanément une base qu'ils avaient obtenue par l'action de la potasse sur l'hydrobromo et l'hydrochlorocinchonine, et qui se distinguait de mon isocinchonine uniquement en apparence, par un point de fusion plus élevé de 2 degrés. Comme je n'accordai aucune signification à cette différence, j'entrepris aussi la préparation de cette isocinchonine (à partir de l'hydrobromocinchonine) et je considerai les deux substances comme identiques (2).

D'autres observations me déterminèrent à préparer l'isocinchonine de Comstock et Königs,

(1) Lippmann et Fleissner (*Monatschefte für chemie*, 13, 429).
Comstock et Königs, *Berichte*, 10, 2510.
Yungfleisch et Leger, *Moniteur Scientifique* (4), 2, 188.
Caventou et Girard, id. (4), 2, 217.
(2) *Annales de Liebig*, 260, p. 222.

à partir de l'hydrochlorocinchonine ; et il en résulta qu'effectivement la différence en question existait, et qu'ainsi les deux isocinchonines étaient différentes.

Pour distinguer les deux alcaloïdes, j'ai nommé cet alcaloïde α-isocinchonine, et le mien β-isocinchonine.

La recherche en question était déjà terminée, lorsque Yungfleisch et Léger (1) communiquèrent que l'isocinchonine de Comstock et Königs était identique avec leur cinchoniline. Ma recherche fut puissamment accélérée par cette publication, puisque je pus me dispenser de prouver l'identité des deux alcaloïdes, l'α-isocinchonine et la cinchoniline, les propriétés de l'isocinchonine de Comstok et Königs ne s'accordant pas entièrement avec les données de Yungfleisch et Léger sur la cinchoniline. Ces derniers chimistes proposèrent enfin de nommer mon isocinchonine, cinchonigine, et celle de Comstock et Königs, cinchoniline. Si on voulait accepter cette proposition, on se heurterait pour la désignation ultérieure des dérivés de la cinchonine, à des difficultés particulières. Ceci, aussi bien que cette circonstance que les deux alcaloïdes ont été décrits sous le nom d'isocinchonine avant la première publication de Yungfleisch et Léger, me détermine à conserver ce nom et à distinguer les deux alcaloïdes en question en α et β *isocinchonine*.

I. — Cinchonine.

Ayant exprimé la supposition (2) que la cinchonine peut renfermer parfois encore un autre alcaloïde qui fournit par traitement à l'acide sulfurique la cinchoniline ou α-isocinchonine, j'ai dû m'astreindre pour les recherches de ce genre à la préparer aussi pure que possible.

La matière première était le sulfate de cinchonine préparé sous ma direction dans l'ancienne fabrique Jobst, et dont la bonne qualité est généralement reconnue dans le commerce. Comme ce sulfate, de même qu'un sulfate de toute autre origine, renferme un peu de sulfate d'hydrocinchonine dont la masse qui s'élève à un peu moins d'un pour cent pourrait avoir dans quelques essais une influence destructive, j'ai préparé à partir de ce sulfate, le chlorhydrate neutre, puis le dichlorhydrate, et enfin la cinchonine absolument pure.

Pour transformer le chlorhydrate neutre en sel acide, il suffit de le dissoudre dans un peu d'alcool absolu, et d'y faire passer un courant de gaz chlorhydrique, ou d'y ajouter de l'acide chlorhydrique fumant, si on ne tient pas à un aussi bon rendement. Dans les deux cas, le dichlorhydrate se sépare en cristaux brillants, tandis qu'un léger résidu d'hydrocinchonine reste dans l'eau-mère.

Le dichlorydrate se présente sous forme de prismes anhydres ayant la composition représentée par $C^{19}H^{22}Az^{2}O.\ 2HCl$. Il est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau. La solution aqueuse présente pour $p = 3$ et $t = 15°$, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +260°,1$. Si on ajoute à la solution aqueuse de ce sel, à chaud, une quantité équivalente d'iodure de potassium, le diiodhydrate cristallise par refroidissement en magnifiques lamelles jaunes, qui sont aussi anhydres, et ont la composition $C^{19}H^{22}Az^{2}O.2HI$. Dans des circonstances encore mal définies, on peut obtenir le diiodhydrate en prismes jaunes renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

Dans mes recherches, je me suis servi, partie du dichlorhydrate, partie du sulfate qu'il me permettait de préparer.

II. — α-isocinchonine.

Cette base se forme lorsque l'on chauffe à 85° pendant 48 heures une solution de dichlorhydrate dans l'acide chlorhydrique fumant ($d = 1.189$) et qu'on évapore dans un vase de hauteur moyenne, à la même température. Il se sépare une abondante cristallisation de dichlorhydrate d'hydrochlorocinchonine.

Dès qu'on n'observe plus d'accroissement sensible des cristaux, la solution refroidie est décantée et agitée avec beaucoup d'éther et un excès d'ammoniaque, en maintenant le refroidissement. La pseudocinchonine se sépare, et l'α-isocinchonine passe dans l'éther. La solution est alors séparée, l'éther distillé, et le résidu sirupeux dissous dans un excès d'acide chlorhydrique. Si on ajoute à la solution chaude de l'iodure de potassium pulvérisé, jusqu'à ce que la cristallisation commence, il se sépare par refroidissement un abondant dépôt de cristaux du diiodhydrate d'α-isocinchonine. Lorsqu'on remarquait un trouble laiteux de la solution, on ajoutait de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il disparût. On fait alors cristalliser le diiodhydrate dans l'eau bouillante, et on l'agite avec de l'ammoniaque ou de la soude et de l'éther ; l'alcaloïde passe dans l'éther; on distille alors celui-ci jusqu'à ce qu'il soit réduit à une petite masse dans laquelle l'α-isocinchonine se dépose en cristaux superbes. L'α-isocinchonine est obtenue pure de cette manière.

---

(1) *Comptes rendus*, 113, p. 651.
(2) *Annales de Liebig*, 266, p. 248.

Elle se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'alcool, peu dans l'eau ; elle possède une réaction basique, et cristallise dans l'éther en belles formes monocliniques.

Elle ne renferme point d'eau de cristallisation et a la composition $C^{19}H^{22}Az^{2}O$, comme l'ont déjà prouvé Comstock et Königs, et Yungfleisch et Léger.

0g,2065 séchés à 100° donnent 0g,5875 Co^{2} et 0,1445 $H^{2}O$

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^{2}O$		TROUVÉ
C	77,55	77,59
H	7,48	7,76

Quoique l'α-isocinchonine soit distillable à haute température, ce qui est plus en faveur de la formule $C^{19}H^{22}Az^{2}O$ qu'en celle de $C^{38}H^{44}Az^{4}O^{2}$, j'ai cependant considéré comme convenable une détermination du poids moléculaire de la base en question par la méthode du point de congélation. On a employé 18g,44 de phénol et 0g,277 d'α-isocinchonine, ce qui a déterminé un abaissement de 0g375. Si on accepte l'abaissement moléculaire du phénol 69 proposé par Beckmann, il en résulte M = 277, avec le nombre 71 d'Eykmann M = 284, tandis que pour $C^{19}H^{22}Az^{2}O$ on aurait M = 294. La molécule d'α-isocinchonine est donc bien représentée par $C^{19}H^{22}Az^{2}O$, dans tous les cas.

L'α-isocinchonine fond à 126° dans l'appareil de Roth. Comstock et Königs donnent 125–127, Yungfleisch et Léger (1) donnent 131. En solution alcoolique, il dévie à droite le plan de polarisation ; dans l'alcool absolu pour p = 3 t = 15, on a $[\alpha]_D = +51°,6$. Yungfleisch et Léger ont trouvé pour la solution alcoolique pour p = 1, $[\alpha]_D = +53°22$ et p = 0,5 $[\alpha]_D = 50°,3$.

Le dernier nombre est certainement inexact, puisque le mouvement rotatoire de l'isocinchonine ne diminue pas, mais augmente lorsque la dilution augmente.

L'α-isocinchonine se dissout facilement dans les acides étendus, à l'exception de l'acide iodhydrique en excès, et en est précipitée sous forme huileuse par les alcalis ou l'ammoniaque. Il forme des sels bien cristallisés avec la plupart des acides.

Le chlorhydrate neutre d'α-isocinchonine cristallise de sa solution aqueuse en prismes épais, incolores, contenant deux ou trois molécules d'eau suivant la concentration.

I. — Le sel de moindre concentration donna pour 0 gr. 339 de substance, 0 gr. 036 d'eau à 120° et 0,136 de chlorure d'argent.

II. — Le sel de forte concentration donna au contraire pour 0 gr. 278 de substance 0 gr. 039 d'eau à 120°.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^{2}OHCl + 2H^{2}O$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
Cl	9,69		
$2H^{2}O$	9,82	9,92	14,00
$3H^{2}O$	14,04	10,61	

Le sel à deux molécules d'eau ne présenta en solution aqueuse aucune déviation du plan de polorisation pour p = 2,5 et t = 15°, de même que le sel à trois molécules d'eau pour p = 4; au contraire, on trouva pour le sel à deux molécules (p = 4) et trois molécules d'acide chlorhydrique dans l'eau $[\alpha]^{D} = +40°,6$ d'où pour l'alcoïde $[\alpha]_D = +50^{2},6$ Yungfleisch et Léger ont au contraire trouvé pour le sel à trois molécules pour p = 1 $[\alpha]_D = +5°$ et pour l'alcaloïde (p = 1) avec addition de deux molécules d'acide chlorhydrique $[\alpha]_D = 59°3$ et avec addition de quatre molécules d'acide chlorhydrique $[\alpha]_D = 63°,1$. La différence qui se manifeste dans la comparaison de mes résultats avec ceux de Yungfleisch et Léger est si considérable qu'elle fut suffisante pour me faire considérer l'α-isocinchonine comme différente de la cinchoniline avant l'explication de Yungfleisch et Léger.

Le chloroplatinate obtenu par précipitation avec le chlorure de platine de la solution aqueuse tiède du chlorhydrate, est un précipité floconneux, amorphe, jaune clair, qui se transforme en cristaux jaune orangé. Il est peu soluble dans l'eau froide.

0 gr. 490 de sel cristallisé sec donnent à 110° 0,027 d'eau et 0,1285 gr. de platine par combustion.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^{2}OPtCl^{6}H^{2} + 2H^{2}O$		TROUVÉ
Pt..........	26,22	26,22
$2H^{2}O$..........	4,86	5,30

D'après Yungfleisch et Léger, ce sel ne renferme qu'une molécule d'eau de cristallisation.

Le diiodhydrate cristallise en courts prismes jaunes qui se dissolvent difficilement dans l'alcool et l'eau froide, facilement dans l'eau chaude ; il se dissout très difficilement dans l'acide iodhydrique en excès, et il y est complètement insoluble, si on ajoute un peu d'iodure de potassium. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0 gr. 2555 séchés à 100° donnent 0 gr. 2168 d'iodure d'argent

CALCULÉ	TROUVÉ
46,18	45,85

(1) *Comptes-Rendus*, 106, 657.

Le sulfocyanure neutre obtenu par double décomposition entre le chlorhydrate et le sulfocyanure de potassium, cristallise en prismes incolores.

0 gr. 456 séchés à l'air donnent à 120° 0 gr. 021 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OCAzSH + H^2O$		TROUVÉ
H^2O	4,85	4,60

Les deux derniers sels ont donc les propriétés et la composition attribuées par Yungfleisch et Léger à leurs sels correspondants de cinchoniline. J'ai préparé en outre le sel double de zinc qui s'accorde avec le sel d'isocinchonine obtenu par Comstock et Königs, mais qui possède également la même solubilité, la même forme, la même composition, et le même point de fusion que le sel double de zinc de mon isocinchonine, et qui fut ainsi la cause de l'erreur mentionnée plus haut.

L'α-isocinchonine, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, se transforme aussitôt partiellement en β-isocinchonine ; la transformation est complète, si on abandonne la solution à elle-même, pendant six heures, en la chauffant à 60-80°. Si on la chauffe à 140-150° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,125, on peut constater au bout d'une heure une teneur considérable de la solution en β-isocinchonine; cet alcaloïde disparaît par une chauffe prolongée de quatre heures, et il se trouve alors de l'apoisocinchonine. Si l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique fumant ($d = 1,189$) à 140-150°, l'acide chlorhydrique s'unit directement à une partie d'α-isocinchonine, en donnant l'hydrochloro α isocinchonine, tandis que la plus grande partie de l'alcaloïde se transforme en hydrochloroapoisocinchonine.

III. — Hydrochloro α-isocinchonine

Cet alcaloïde reste dans les eaux-mères de l'hydrochloroapoisocinchonine (Voir plus loin.) On les étend d'eau, on sature avec l'ammoniaque, et on extrait à l'éther. La solution éthérée abandonne au bout de quelque temps un peu d'hydrochloroapoisocinchonine. On abandonne la solution à l'évaporation dans un vase fermé jusqu'à ce qu'au dépôt en fines aiguilles succède la séparation en aiguilles ou en prismes épais, et alors on sépare. Par une évaporation plus complète de la solution, on obtient une belle cristallisation d'hydrochloro-α-isocinchonine qui renferme cependant encore de petites quantités d'hydrochloroapoisocinchonine. Pour s'en débarrasser, on traite le résidu avec la plus petite quantité possible d'éther dans lequel l'impureté reste dissoute.

On peut aussi additionner le mélange en solution chlorhydrique, d'iodure de potassium : le diiodhydrate de l'hydrochloro-α-isocinchonine se précipite en prismes jaune clair courts, tandis que le diiodhydrate de l'autre base beaucoup plus soluble, reste dans l'eau-mère. Ultérieurement, le diiodhydrate est encore cristallisé dans un peu d'eau chaude, puis décomposé par l'ammoniaque : l'alcaloïde est alors extrait à l'éther, duquel il se sépare par une concentration suffisante en prismes épais incolores, groupés concentriquement. Il cristallise également anhydre et fond vers 172°.

0 gr. 2135 séchés à l'air à 100° donnent 0 gr. 5405 d'acide carbonique et 0 gr. 1395 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O$		TROUVÉ
C...........	68,98	69,04
H	6,95	7,25

L'hydrochloro-α-isocinchonine se dissout très facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et le benzène, peu dans l'eau.

Si on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, elle devient laiteuse ; l'alcaloïde se sépare sous forme de gouttes huileuses qui se concrètent au bout de quelque temps en prismes épais groupés concentriquement. Pour $p = 1,868$ $t = 15°$, il présente en solution dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = + 67°,6$. La solution alcoolique a une réaction basique : si on la fait bouillir au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse, il se forme d'une part du chlorure de potassium ; d'autre part de l'α-isocinchonine. L'hydrochloro-α-isocinchonine neutralise complètement les acides ; les chlorhydrates et iodhydrates neutres sont cependant amorphes et se séparent comme une huile par refroidissement d'une solution chaude moyennement concentrée. Le diiodhydrate est au contraire très bien cristallisé, et il possède des relations des solubilités particulières.

Le chloroplatinate acide, obtenu en mélangeant du chlorure de platine avec une solution aqueuse acidifiée de chlorydrate, se sépare en flocons jaune clair qui ne permettent de reconnaître aucune trace de cristallisation. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'acide chlorhydrique.

I. — 0 gr. 349 séchés à l'air donnent à 120° 0,022 d'eau et par combustion 0,0855 de platine.

II. — 0 gr. 2855 séchés à l'air donnent à 120° 0,0195 d'eau et par combustion 0,0695 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2OPtCl^6H^2+3H^2O$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
Pt...........	24,52	24,49	24,34
$3H^2O$	6,79	6,31	6,83

L'hydrochloro-α-isocinchonine se transforme en hydrochoroapoisocinchonine par une chauffe de six heures à 140-150°, avec de l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,225.

II. — β-ISOCINCHONINE.

Cette base appelée cinchonigine par Yungfleisch et Léger, se forme lorsqu'on dissout l'α-isocinchonine dans l'acide sulfurique concentré, et qu'on échauffe la solution pendant peu de temps à 60-80°. Cette chauffe n'est point nécessaire en été ; il suffit d'abandonner à elle-même pendant vingt-quatre heures, la solution sulfurique à la température ambiante. Il s'explique ainsi pourquoi j'obtins antérieurement uniquement la β-isocinchonine (cinchonigine) en partant de la cinchonine Si on a soin de refroidir fortement, par exemple en plaçant le vase dans un mélange de glace, de sel et d'eau, lorsqu'on dissout la cinchonine ou son sulfate dans l'acide sulfurique,on obtient, sans doute, à partir de la cinchonine, quelque peu d'α-isocinchonine (cinchoniline) ; seulement, le rapport des deux alcaloïdes, l'un par rapport à l'autre, ne s'élève pas à 1/1 comme l'ont obtenu Yungfleisch et Léger dans leurs expériences, mais dans les cas les plus favorables à 1/9.

Lorsqu'on dissout ainsi le sulfate de cinchonine dans l'acide sulfurique concentré en refroidissant suffisamment, il ne se forme pas exclusivement la β-isocinchonine, mais aussi un peu d'α-isocinchonine ; mais si l'on opère comme je l'ai fait antérieurement, l'α-isocinchonine formée,se transforme en β-isocinchonine. En possession de ce résultat,j'ai alors étudié la cinchonine dans les différentes phases de sa préparation, et j'ai trouvé que l'alcaloïde obtenu des eaux-mères du sulfate fournit, lorsqu'on refroidit fortement, par dissolution dans l'acide sulfurique concentré, des masses appréciables d'α-isocinchonine.

D'où je conclus que le sulfate en question est parfois constitué de sulfate d'homocinchonine décrit plus complètement dans la suite.

Si on chauffe la β-isocinchonine à 140-150°, pendant six heures avec de l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1, 125, elle se transforme en apoisocinchonine, tandis qu'en employant l'acide chlorhydrique fumant ($d = 1,189$), il se forme de l'hydrochloroapoisocinchonine.

La β-isocinchonine donne avec l'acide iodhydrique en excès un sel facilement soluble. Pour doser les deux iodocinchonines,je neutralise exactement le mélange par de l'acide chlorhydrique étendu, à chaud; par refroidissement, le chlorhydrate neutre de la β-isocinchonine cristallise,si sa masse n'est pas trop petite. Le sel est alors essoré et lavé encore une fois avec quelques gouttes d'eau glacée ; la solution est acidifiée à l'acide chlorhydrique mélangé à chaud avec de l'iodure de potassium, jusqu'à ce qu'il se produise une cristallisation ou un trouble. Si ce dernier cas se présentait,ce pourrait être un signe qu'il manque de l'acide chlorhydrique ; on en ajoute alors suffisamment pour faire disparaître le trouble, et on fait alors refroidir. L'α-isocinchonine se sépare complètement,sous forme d'iodhydrate. L'eau-mère est reprise à l'ammoniaque et l'éther, et le résidu éthéré neutralisé avec l'acide chlorhydrique étendu. Il ne se sépare ici aucun chlorhydrate cristallisé, ce qui dénote l'absence complète de β-isocinchonine.

V. — APOISOCINCHONINE

Les chlorhydrates d'α ou β isocinchonine, ou les bases elles-mêmes, sont dissous dans l'acide chlorhydrique ($d = 1,125$, et chauffés à 140-150° pendant six heures en tube scellé. L'α-isocinchonine se transforme tout d'abord en β-isocinchonine, puis en apoisocinchonine.

Il se forme toujours dans ces conditions, un peu d'hydrochloroapoisocinchonine, en particulier si le rapport du poids de la base à celui de l'acide chlorhydrique concentré dépasse notablement $\frac{1}{8}$. En outre, il se forme de petites quantités de diapocinchonine. Pour séparer celle-ci, on sature la masse d'ammoniaque,et on extrait à l'éther. De la solution éthérée, l'apoisocinchonine se sépare mélangée d'hydrochloroapoisocinchonine.

Pour se débarrasser de cette dernière base, le mélange en solution alcoolique est chauffé pendant une heure au réfrigérant ascendant avec poids égal de potasse. La solution claire est mélangée avec de l'eau, dans laquelle l'apoisocinchonine se précipite en cristaux, qui peuvent être obtenus à l'état de pureté, par cristallisation dans l'alcool étendu chaud.

La base se forme également en petite quantité,lorsqu'on chauffe la cinchonine à 140° avec de l'acide chlorhydrique de poids spécifique 1,125. La cinchonine se transforme sans doute partiellement en α-isocinchonine, qui donne à son tour naissance à l'apoisocinchonine. Elle peut être séparée du produit principal, l'apocinchonine, par saturation au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, dans lequel celle-ci reste dissoute.

L'apoisocinchonine cristallise dans l'alcool étendu chaud, en fines aiguilles blanches qui sont également anhydres et fondent à 216°.

0g2085 séchés à 100° donnent 0g5925 d'acide carbonique et 0,1445 d'eau.

Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^{2}O$		Trouvé
C	77,55	77,50
H	7,43	7,70

L'apoisocinchonine est assez soluble dans l'alcool, peu dans l'éther, et présente dans sa solution dans l'alcool absolu, pour p = 3 t = 15°, $[\alpha]_D$ = 166°8. Elle forme avec l'acide chlorhydrique un sel neutre qui, par évaporation de sa solution aqueuse, se présente sous forme d'un sirop, que la dessiccation amène à l'état d'une masse dure ne présentant aucun indice de cristallisation.

Le chloroplatinate acide obtenu par précipitation, à l'aide de chlorure de platine, de la solution aqueuse acide du chlorhydrate, est un précipité cristallin jaune difficilement soluble dans l'eau.

0g3905 séchés à l'air à 100° donnent 0,0205 d'eau et par combustion 0g103 de platine.

Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^{2}OPtCl^{6}H^{2}+2H^{2}O$		Trouvé
Pt	26,32	26.37
$2H^2O$	4,86	5,24

Si on traite le chlorhydrate neutre en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, il ne se sépare pas de dichlorhydrate. Au contraire, en ajoutant au chlorhydrate acide de l'acide chlorhydrique, et la quantité calculée d'iodure de potassium, le diiodydrate se forme en belles aiguilles jaunes, qui sont anhydres et sont très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

0g3065 séchés à 100° donnent 0g2615 d'iodure d'argent.

Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^{2}O2HI$		Trouvé
2I	46,18	46,12

Le sulfate neutre cristallise en fines aiguilles blanches très solubles dans l'alcool et l'eau chaude, assez soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther.

0,0917 séchés à l'air donnent à 120° 0,0037 d'eau et 0,0307 de sulfate de baryte.

Calculé pour $(C^{19}H^{22}Az^{2}O^{2})So^{4}H^{2}+2H^{2}O$		Trouvé
SO3	11,08	11,49
$2H^2O$	4,98	4,03

VI. — HYDROCHLOROAPOISOCINCHONINE

Ce corps se forme, si l'on chauffe pendant six heures à 140-150°, l'apoisocinchonine ou bichlorhydrate d'α et β isocinchonine, et si l'on concentre ensuite cette solution à 85°; le dichlorhydrate cristallise alors. Lorsqu'on choisit comme matière première le chlorhydrate d'α-isocinchonine, on trouve dans les eaux-mères du dichlochydrate, le produit d'addition décrit plus haut (Voir § III). Le dichlorhydrate est rassemblé, lavé à l'alcool absolu, et aussitôt obtenu pur. Si on dissout ce sel dans l'alcool étendu chaud, et qu'on précipite par l'ammoniaque, on obtient la base libre qui, après une cristallisation dans l'alcool étendu chaud, est absolument pure.

0g220 séchés à 100°, donnent 0,5545 d'acide carbonique et 0,141 d'eau.

Calculé pour $C^{19}H^{23}ClAz^{2}O$		Trouvé
C	68,98	68,75
H	6,95	7,12

L'hydrochloroapoisocinchonine forme de fines aiguilles blanches anhydres fondant à 203°. Elle se dissout assez facilement dans l'alcool, peu dans l'éther, pas dans l'eau. La solution dans l'alcool absolu présente pour p = 3 $[\alpha]^D$ = + 189° 8. Si on le fait bouillir en solution alcoolique avec la potasse, il se forme d'une part du chlorure de potassium, d'autre part l'α-isocinchonine, et un peu d'apoisocinchonine.

La monochlorhydrate de cette base cristallise dans l'eau en formes hémièdres compactes, et fond lorsqu'on la dessèche au préalable, entre 200 et 210°.

0g288 séchés à l'air donnent à 120° 0,0125 d'eau et 0,1105 de chlorure d'argent.

Calculé pour $C^{19}H^{23}ClAz^{2}OHCl + H^{2}O$		Trouvé
Cl	9,22	9,65
H^2O	4.67	4,41

Le dichlorhydrate se prépare, comme on l'a indiqué plus haut, en lamelles cristallines incolores très solubles dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu. En solution aqueuse, il montre pour p = 3 t = 15° [α] 0 = + 172°5. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0g236 séchés à 100° donnent 0g1675 de chlorure d'argent.

Calculé pour $C^{19}H^{23}ClAz^{2}O2HCl$		Trouvé
2Cl	17,55	17,59

Le chloroplatinate acide, obtenu en mélangeant la solution aqueuse du dichlorhydrate avec une solution de chlorure de platine, est un beau précipité amorphe jaune qui se dissout très peu dans l'eau, mais facilement dans l'acide chlorhydrique. Il cristallise de cette dernière solution en beaux prismes colorés en rouge orange.

$0^{gr}.1215$ du sel amorphe séché à l'air donnent à 110° 0,0055 d'eau, et par combustion 0,0302 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2OPtCl^6H^2 + 2H^2O$		TROUVÉ
Pt	25,08	24,85
$2H^2O$	4,63	4,52

Le diiodhydrate se forme par double décomposition entre le dichlorhydrate et l'iodure de potassium, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, et se sépare en prismes jaune soufre qui s'effleurissent graduellement à l'air.

I. — 0,356 séchés à l'air perdent d'abord dans le dessiccateur, puis ensuite à 100°, 0,0085 d'eau et donnent 0,2765 d'iodure d'argent.

II. — 0,6905 séchés à l'air donnent à 110° 0,022 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O2HI + H^2O$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
2H	44,72	44,71	
H^2O	3,16	2,38	3,19

Le sulfate neutre cristallise dans l'eau en longues aiguilles brillantes qui sont solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther.

$0^{g}4095$ séchés à l'air donnent à 110° 0,0295 d'eau et 0,116 de sulfate de baryum.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2O)^2So^4H^2 + 3H^2O$		TROUVÉ
So^2	9,83	9,72
$3H^2O$	6,64	7,20

VII. — HOMOCINCHONINE

On chauffe pendant six heures à 140° le sulfate de cinchonine (1 gramme), avec de l'acide sulfurique (8 centim. cubes) renfermant 25 0/0 de SO^4H^2, et après avoir étendu d'eau le liquide de la réaction, on le neutralise à l'aide d'ammoniaque : le sulfate d'homocinchonine se sépare alors en cristaux. Si le liquide en se refroidissant devient laiteux, on ajoute assez d'eau tiède pour faire disparaître ce trouble. Le sulfate séparé est ensuite cristallisé encore une fois dans l'eau bouillante. Il reste dans les eaux-mères encore un peu d'homocinchonine, qui peut être récupérée par extraction à l'éther et à l'ammoniaque d'où se sépare cristallisé l'alcaloïde en question, tandis que des masses considérables d'α-isocinchonine restent dissoutes dans l'eau-mère. Il est digne d'attention, que dans cette opération, il ne se forme pas trace de β-isocinchonine : il suit de là que la formation de ces deux bases est non seulement fonction de la température, mais encore de la concentration de l'acide.

Le sulfate obtenu ainsi est ultérieurement cristallisé encore une fois dans l'eau ; puis il est dissous dans l'alcool étendu chaud, et additionné d'ammoniaque. L'alcaloïde libre se précipite : il suffit de le faire cristalliser dans l'alcool bouillant pour l'avoir pur. Il forme de petits prismes blancs, fondant à 251°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool chaud, à peine solubles dans l'éther. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0 gr.230 séchés à 100° donnent 0,6515 d'acide carbonique et 0,1625 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O$		TROUVÉ
C	77,55	77,24
H	7,48	7,84

Dans la solution dans un mélange d'alcool absolu (1 volume), et de chloroforme (2 volumes), il donne pour $p = 3$ $t = 15°$ $[\alpha]_D = + 208,9$.

Le sulfate neutre cristallise, non pas en prismes courts et épais comme le sulfate de cinchonine habituel, mais en aiguilles et en prismes plus allongés.

0,3485 de substance séchée à l'air donnent à 120°, 0,0140 d'eau, 0,1145 de sulfate de baryum.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2So^4H^2 + 2H^2O$		TROUVÉ
SO^3	11,08	11,28
$2H^2O$	4,98	4,01

Le chlorhydrate neutre cristallise de sa solution moyennement concentrée, en aiguilles incolores et brillantes, au contraire de solutions assez concentrées en fines aiguilles, mais dans les deux cas avec la même composition. Il est soluble dans l'alcool, et présente pour $p = 3$, $t = 15$ dans l'alcool à 97 0/0 $[\alpha]_D = + 159° 7$.

0,2215 de substance séchée à l'air donnent à 120°, 0,0215 d'eau et 0,0895 de chlorure d'argent

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OHCl + 2H^2O$		TROUVÉ
Cl	8,68	9,94
$2H^2O$	9,82	9,70

Le dichlorhydrate cristallise, lorsqu'on mélange avec de l'acide chlorhydrique fumant, la solution de chlorhydrate neutre dans l'alcool absolu. Il forme de jolis prismes brillants qui ont la même forme que le sel correspondant de cinchonine ; ils sont anhydres, et ont un pouvoir rotatoire un peu plus faible que celui-là. Pour $p = 2{,}528$, $t = 15$, on obtient dans l'eau $[\alpha]_D = + 198^\circ{,}5$.

0,231 séchés à 100° donnent 0.179 de chlorure d'argent

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O2HCl$		TROUVÉ
2Cl..........	19,37	19,17

Le chlorhydrate additionné d'acide chlorhydrique, ou le dichlorhydrate, donnent avec l'iodure de potassium de magnifiques prismes jaunes de *diiodhydrate*. Celui-ci est anhydre, et a la composition $C^{19}H^{22}Az^2 2HI$. Il est assez soluble dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le chloroplatinate acide s'obtient le mieux, en mélangeant avec du chlorure de platine, la solution aqueuse du dichlorhydrate. C'est un précipité floconneux jaune-pâle. qui s'épaissit avec le temps, mais qui ne se transforme d'aucune manière en cristaux jaune-orangé, comme le chloroplatinate de cinchonine.

I. 0,255 séchés à 100° donnent par combustion 0,070 de platine.

II. 0,177 séchés à l'air donnent à 120° 0,009 d'eau.

III. 0,1386 séchés à l'air donnent à 120° 0,0071 d'eau et par combustion 0,0353 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OPtCl^6H^2$		TROUVÉ I
Pt...........	27,63	27,45

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OPtCl^6H^2 + 2H^2O$		TROUVÉ I	II
Pt...........	26,32	—	26,19
$2H^2O$........	4,86	5,25	5,12

Si on dissout l'homocinchonine ou son sulfate en refroidissant, dans l'acide sulfurique concentré, et si on abandonne cette solution à la température ambiante, elle renferme l'α et la β isocinchonine, la première en quantité prépondérante.

Si d'autre part, on traite le chlorhydrate comme celui de cinchonine, au bain de sable par l'acide chlorhydrique fumant, il cristallise au bout de quelque temps le chlorhydrate d'hydroclorocinchonine, tandis que dans la solution se trouve surtout l'α-isocinchonine. La pseudocinchonine ne paraît pas se former dans ces circonstances.

VIII. Pseudocinchonine

Sa préparation a déjà été mentionnée (Voir § II). Le précipité dont il s'agit peut cependant renfermer encore un peu de cinchonine inaltérée et d'hydrochlorocinchonine. Pour se débarrasser de celle-ci, on fait bouillir le précipité pendant une heure au réfrigérant ascendant avec poids égal de potasse, et la quantité d'alcool nécessaire à la dissolution ; on sature ensuite d'acide chlorhydrique le mélange de cinchonine et de pseudocinchonine obtenu par refroidissement. Le chlorydrate de pseudocinchonine cristallise pour la plus grande partie ; une petite quantité de pseudocinchonine et la cinchonine restent dans la liqueur. On fait recristalliser le chlorhydrate dans l'eau chaude, on le dissout dans l'alcool étendu chaud, et on le décompose par l'ammoniaque ; la pseudocinchonine se sépare comme un précipité cristallin. Elle retient opiniâtrement de l'acide chlorhydrique ; pour l'en débarrasser, on la dissout dans l'acide azotique, et l'on ajoute à la solution chaude une solution d'argent, tant qu'il se forme un précipité de chlorure. La liqueur est alors filtrée, additionnée d'alcool, et traitée par l'ammoniaque en excès ; la pseudocinchonine précipitée est obtenue en tout état de pureté, par cristallisation dans l'alcool étendu bouillant. Elle ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0,2035 séchés à 100° donnent 0,5765 d'acide carbonique, et 0,1435 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O$		TROUVÉ
C............	77,55	77,26
H............	7,48	7,83

La pseudocinchonine forme de petites aiguilles blanches fondant à 252°, très difficilement solubles dans l'eau, bouillant à peine dans l'alcool froid, presque pas dans l'éther et le chloroforme, mais facilement dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Dans cette dernière solution, elle présente pour $p = 3$ $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = + 198^\circ{,}4$.

La pseudocinchonine se dissout facilement dans les acides étendus, et en est précipité par l'ammoniaque ou la soude, sous forme de flocons blancs ne tardant pas à devenir cristallins. Elle est rapidement oxydée dans l'acide sulfurique, étendu par le permanganate de potasse. Dans l'acide sulfurique concentré et refroidi, elle donne un mélange d'α et de β isocinchonine ; une portion considerable reste cependant inaltérée, même au bout de 12 heures. Si on traite à 85° par l'acide chlorhydrique fumant, il se forme peu à peu le dichlorhydrate d'hydrochloro-

cinchonine et, en outre, l'α-isocinchonine ; dans ce cas, une grande partie de la pseudocinchonine reste également inaltérée.

Le chlorhydrate neutre cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles brillantes, qui se dissolvent facilement dans l'alcool. Il présente la particularité de ne pas donner en solution aqueuse de précipité de chlorure d'argent avec l'azotate d'argent : ce précipité ne se forme, que si l'on ajoute de l'acide azotique. On ne peut donc déterminer le chlore par précipitation, qu'en acidifiant fortement la solution avec de l'acide azotique.

0,315 de solution séchée à l'air donnent à 120°, 0,0298 d'eau et enfin, 0,3255 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OHCl + 2H^2O$		TROUVÉ
Cl	9,68	9,85
$2H^2O$	9,82	9,83

Le chlorhydrate cristallise en prismes incolores et brillants, lorsqu'on mélange à de l'acide chlorhydrique fumant la solution concentrée dans l'alcool absolu du sel précédent. Il est assez soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, et ne renferme pas d'eau de cristallisation. Pour $p = 3$ $t = 15°$, il présente en solution aqueuse $[\alpha]_D = + 189°,3$.

0,368 séchés à 100° donnent 0,2805 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O2HCl$		TROUVÉ
2Cl	19,35	18,85

Le chloroplatinate acide s'obtient le mieux en mélangeant avec du chlorure de platine la solution aqueuse du dichlorhydrate. C'est un beau précipité jaune floconneux, qui est peu soluble dans l'eau froide, qui l'est davantage dans l'acide chlorhydrique étendu.

0,2658 de substance séchée à l'air donnent à 120° 0,0128 d'eau et par combustion 0,0691 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{26}Az^2OPtCl^6H^2+2H^2O$		TROUVÉ
Pt	26,32	26,00
$2H^2O$	4,86	4,77

Le diiodhydrate obtenu par double décomposition du dichlorhydrate et de l'iodure de potassium, cristallise en prismes jaunes épais et courts, qui sont anhydres comme ceux du dichlorhydrate.

0,345 séchés à 100° donnent 0,292 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O2HI$		TROUVÉ
2 I	46,18	45,73

Le sulfate neutre cristallise dans l'eau chaude en longues et fines aiguilles brillantes, qui se dissolvent très facilement dans l'eau chaude et l'alcool, un peu moins dans l'eau froide.

0,2785 de substance séchée à l'air donnent à 110°, 0,0190 d'eau et 0,0865 de sulfate de baryum.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2So^4H^2+3H^2O$		TROUVÉ
So3	10.81	10,66
$3H^2O$	7,29	7,83

IX. — HYDROCHLOROCINCHONINE.

Ce corps déjà mentionné brièvement par Comstock et Königs se forme en même temps que la pseudocinchonine et l'α isocinchonine, lorsqu'on traite à 85° par l'acide chlorhydrique fumant le chlorhydrate de cinchonine. Il se forme, quoique avec plus de difficulté, dans le traitement analogue de l'homocinchonine ou de la pseudocinchonine.

Si on chauffe à 85° pendant quarante-huit heures le chlorhydrate de cinchonine dans l'acide chlorhydrique fumant il se sépare, déjà pendant l'opération, de magnifiques cristaux octaédriques de dichlorhydrate d'hydrochlorocinchonine ; la solution est alors évaporée lentement à la même température, jusqu'à ce que le dépôt cristallin ne paraisse plus augmenter. Les cristaux sont séparés par essorage de leur eau-mère, lavés encore avec un peu d'eau, et cristallisés dans l'eau chaude. Si on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique fumant, le dichlorhydrate cristallise presque complètement. On essore l'eau-mère, on ajoute de l'alcool à plusieurs reprises, et on essore de nouveau. Le sel est alors complètement pur.

On le dissout dans l'eau bouillante ; on ajoute à cette solution de l'alcool chaud jusqu'à ce que tout soit dissous, et on précipite l'alcaloïde à l'aide d'ammoniaque. On l'obtient complètement pur, par cristallisation dans l'alcool étendu bouillant.

0g224 séché à 100° donnent 0,0567 d'acide carbonique et 0,143 d'eau :

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O$		TROUVÉ
C	68,98	69,03
H	6,95	7,09

L'hydrochlorocinchonine forme de belles aiguilles blanches qui fondent à 212°. Comstock et Königs trouvaient le point de fusion 212-213. La solution alcoolique a une réaction basique, et ne cède à la température ordinaire, du chlore, ni avec l'azotate d'argent, ni avec la potasse.

Si on le chauffe en solution alcoolique avec un excès de potasse, il se sépare du chlorure de potassium, tandis que, d'autre part, il se forme de l'α-isocinchonine qui reste en solution (1).

La cinchonine n'est pas régénérée dans ces conditions, d'après mes observations. Si on dissout la base dans l'acide sulfurique à la température ordinaire, il ne se forme jamais l'hydrochloro-α-isocinchonine, ni ultérieurement l'hydrochloroapoisocinchonine, mais l'acide hydrochlorocinchoninesulfonique, et en outre un peu d'hydrochloroapocinchonine.

On a préparé et étudié les sels suivants de l'hydrochlorocinchonine :

Dichlorhydrate. — Il forme de beaux octaèdres monocliniques peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. Très notablement soluble dans l'eau chaude, il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

I. — 0,4285 séchés à 100° donnent 0,3085 de chlorure d'argent.
0,2375 — d'une préparation ultérieure donnent 0,1715 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O2HCl$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
2Cl	17,59	17,81	17,84

Le sel présente pour p = 3 et t = 15° dans l'eau $(\alpha)_D$ = 185,9 dans l'eau additionnée d'une molécule d'acide chlorhydrique pour p = 2,4 $(\alpha)_D$ = + 187.

Le dichlorhydrate en solution aqueuse donne avec le chlorure de platine un précipité jaune foncé, cristallin, de chloroplatinate acide. Celui-ci est presque insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique.

0,2105 de substance séchée à l'air donnent à 110°, 0,0092 d'eau, et par combustion 0,0532 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2OPtCl^6H^2 + 2H^2O$		TROUVÉ
Pt	25,08	25,14
$2H^2O$	4,63	4,64

Le diiodhydrate se forme par mélange de la solution aqueuse chaude du dichlorhydrate avec l'iodure de potassium. Il se sépare en courts prismes jaune soufre assez solubles dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

0,2735 de substance séchée à l'air donnent à 100°, 0,008 d'eau et 0,2135 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O2HI + H^2O$		TROUVÉ
2I	42.34	42.19
H^2O	2,97	2,70

Sulfate neutre. — Si on neutralise à chaud l'alcaloïde par de l'acide sulfurique étendu, le sulfate cristallise par refroidissement. Obtenu dans une solution concentrée (A), il renferme deux molécules d'eau ; dans une solution très étendue (B), il en renferme au contraire trois. Dans les deux cas, on obtient de fines aiguilles blanches.

A. 0,3855 de substance séchée à l'air, donnent à 110°, 0,020 d'eau, et 0,104 de sulfate de baryum.

B. 0,4795 de substance séchée à l'air, donnent à 110°, 0,0335 d'eau, et 0,137 de sulfate de baryum.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2O)^2So^4H^2 + 2H^2O$		TROUVÉ A
SO3	10,19	10,15
$2H^2O$	5,18	4,64

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2O)^6So^4H^2 + 3H^2O$		TROUVÉ B
So3	9,80	9,84
$3H^2O$	6,98	6,64

X. — HYDROCHLOROAPOCINCHONINE.

Elle se forme comme on l'a déjà annoncé, lorsqu'on chauffe la cinchonine ou l'apocinchonine à 140° avec de l'acide chlorhydrique très concentré (2); elle se forme encore lorsqu'on chauffe à 140°, l'hydrochlorocinchonine avec l'acide chlorhrydrique fumant, et enfin comme produit accessoire, lorsqu'on dissout l'hydrochlorocinchonine à la température ordinaire dans l'acide sulfurique concentré.

Le dichlorhydrate est extrêmement semblable comme aspect et comme solubilité au dichlorhydrate de l'hydrochlorocinchonine ; comme celui-ci, il donne par dissolution dans l'acide

---

(1) On a indiqué (*Annales de Liebig*, 260, p. 222), que l'hydrochloroapocinchonine fournit une base différente de la β-isocinchonine. Ce résultat se rapporte à l'hydrochlorocinchonine : j'avais considéré par erreur le dichlorhydrate obtenu plus haut comme le dichlorhydrate d'hydrochloroapocinchonine. Ce dernier, dont la forme, la composition et la solubilité s'écartent avec les mêmes données du dichlorhydrate d'hydrochlorocinchonine, ne se forme qu'à 140°.

(2) *Annales de Liebig*, 205, p. 348.

sulfurique concentré, peu à peu l'acide hydrochlorocinchoninesulfonique ; au contraire, bouilli au réfrigérant ascendant avec un excès d'une solution alcoolique de potasse, il ne donne pas d'α-isocinchonine, mais uniquement de la β-isocinchonine.

Enfin, le diiodhydrate a la même composition que celui de l'hydrochlorocinchonine. Il est obtenu en prismes jaune-soufre peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, solubles dans l'eau chaude.

0,208 séchés à l'air donnent à 120° 0,0052 d'eau.
0,216 — 0,1718 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2O2HI + H^2O$		TROUVÉ
2I	42,37	42,80
H^2O	2,97	2,50

XI. — ACIDE HYDROCHLOROCINCHONINESULFONIQUE.

Il se forme par solution de l'hydrochlorocinchonine, ou de l'hydrochloroapocinchonine dans l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire. Si on emploie le premier de ces alcaloïdes, il se trouve alors en outre dans la solution un peu d'hydrochloroapocinchonine, qui se forme dans ces circonstances à partir du premier, et paraît plus difficile à sulfoner que celui-ci. On peut employer au lieu des alcaloïdes libres leurs dichlorhydrates ; dans ce cas, il se dégage alors de l'acide chlorhydrique.

Dans tous les cas, après un repos de douze heures, la solution est étendue d'eau, et à peu près neutralisée, en refroidissant à l'aide de soude ou d'ammoniaque ; il s'ensuit une abondante cristallisation de sulfate d'acide hydrochlorocinchoninesulfonique. La combinaison est alors cristallisée une fois dans l'eau bouillante, et neutralisée ensuite, après addition d'un peu d'alcool en solution chaude, à l'aide d'ammoniaque.

L'acide sulfonique se sépare en beaux prismes blancs. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

0g2268 séchés à 100° donnent 0,4625 d'acide carbonique et 0,1183 d'eau :

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{25}ClAz^2OSo3$		TROUVÉ
C	55,54	55,61
H	5,60	5,79

L'acide sulfonique fond à 277° ; il est peu soluble dans l'alcool chaud, et froid, à peine dans l'eau, et pas dans l'éther. Sa solution alcoolique a une réaction presque neutre. L'acide se dissout à peine dans l'ammoniaque, plus facilement cependant dans la soude. Il est au contraire soluble dans les acides, et forme partiellement des combinaisons très bien cristallisées.

Le chlorhydrate cristallise de sa solution aqueuse à réaction acide en fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide.

0,5083 séchés à l'air donnent à 120° 0,0558 d'eau et 0,1045 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2OSo3HCl + 3H^2O$		TROUVÉ
Cl	7,08	6,33
$3H^2O$	10,77	10,91

Le chloroplatinate se précipite, lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution aqueuse du chlorhydrate, en masses jaune orangé clair gélatineuses, mais constituées cependant par de fines aiguilles, peu solubles dans l'eau et les acides étendus.

0g359 séchés à l'air donnent à 120°,0,0095 d'eau, et par combustion 0.0555 de platine.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2OSo^3)^2PtCl^6H^2+2H^2O$		TROUVÉ
Pt	15,37	15,46
$2H^2O$	2,83	2,64

Le sel d'or obtenu comme le précédent, se précipite en beaux flocons jaunes amorphes qui se transforment rapidement en aiguilles à l'éclat doré. Il est anhydre.

0,2605 séchés à 100° ne donnent pas de perte d'eau et donnent 0,0708 d'or par combustion.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2OSo^3)AuCl^4H$		TROUVÉ
Au	27,18	27,14

L'iodhydrate, que l'on obtient en précipitant le chlorhydrate en solution aqueuse par l'iodure de potassium, cristallise en magnifiques aiguilles dorées, très solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide.

I. 0,3120 séchés à l'air donnent à 120° 0,0255 d'eau.
II. 0,268 — — 0,020 d'eau et 0,1088 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{23}ClAz^2OSO^3HI+2^1/_2H^2O$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
I	21,76	—	21,83
$2^1/_2H^2O$	7,72	8,17	7,47

La préparation du sulfate neutre a déjà été mentionnée. Il cristallise en fines aiguilles

blanches assez peu solubles dans l'eau bouillante, à peu près insolubles dans l'eau froide.

0,303 séchés à l'air donnent à 120°, 0,0465 d'eau, et 0,0662 de sulfate de baryum.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{23}ClAz^2OSo^3)^2So^4H^2+8H^2O$		TROUVÉ
SO^3	7,40	7,50
$8H^2O$	14,91	15,38

XII. — Apocinchonine

La préparation de l'apocinchonine a déjà été mentionnée antérieurement (1), mais il semble qu'on se soit servi alors pour la détermination du point de fusion, du produit obtenu immédiatement. Mes expériences plus récentes m'ont montré que le produit obtenu par précipitation à l'aide d'ammoniaque, renferme très souvent du chlore, et qu'une quantité même minime de produit chloré, probablement d'hydrochloroapocinchonine, abaisse très notablement le point de fusion de l'apocinchonine. Mais si on fait bouillir pendant une heure ce précipité dissous dans l'alcool, avec de la potasse, l'acide chlorhydrique disparait, et il se forme simultanément de la β-isocinchonine. On combine l'apocinchonine brute retirée de cette solution à l'acide chlorhydrique, et on retire de sa solution moyennement concentrée le chlorhydrate d'apocinchonine. Enfin, on retire l'alcaloïde de son chlorhydrate de la façon mentionnée antérieurement. Il ne fond plus alors à 209° mais à 228° ; il présente en solution dans un mélange d'alcool et de chloroforme pour p = 3, et t = 15° $[\alpha]^D = + 197°5$.

Relativement au chlorhydrate neutre et pour compléter mes données antérieures, j'ai encore constaté qu'il est soluble dans l'alcool absolu, et que par addition d'acide chlorhydrique fumant à cette solution, il ne se sépare pas de dichlorhydrate. Celui-ci est donc soluble dans l'alcool absolu. Si on mélange avec de l'iodure de potassium la solution acide ou chlorhydrique, le diiodhydrate se sépare en beaux prismes jaunes. Ils se dissolvent assez peu dans l'eau froide, mais beaucoup dans l'eau chaude, et ne renferment pas d'eau de cristallisation.

0,2715 séchés à 100° donnent 0,2321 d'iodure d'argent

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OHI$		TROUVÉ
I	46,18	46,19

Sulfate neutre d'apocinchonine. — J'ai déterminé ultérieurement la teneur en eau de ce sel, et je l'ai évaluée à 2 molécules, tandis qu'Oudemans (2) la trouvait égale à $3H^2O$. J'ai refait cette détermination. Si on fait cristalliser le sel dans une solution aqueuse chaude moyennement étendue, il renferme effectivement $3H^2O$. Il forme alors de brillantes aiguilles.

0,2238 séchés à l'air donnent à 110° 0,0153 d'eau.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2SO^4H^2$		TROUVÉ
$3H^2O$	7,29	6,83

S'il se sépare au contraire de solutions concentrées, il forme des aiguilles d'un blanc mat qui, séchées à l'air, ne renferment que 3,93 0/0 d'eau, (calculé pour $2H^2O$ 4,98 0/0) le sel paraît avoir déjà perdu un peu de son eau de cristallisation. Si on dissout le sulfate dans l'acide sulfurique concentré, l'alcaloïde se transforme en α-isocinchonine, dans l'espace de douze heures.

XIII. — Isoapocinchonine

Cet alcaloïde se forme lorsqu'on chauffe en tube scellé à 140° pendant six heures, le dichlorhydrate d'hydrochlorocinchonine ou d'hydrochloroapocinchonine avec de l'eau. On additionne alors la solution d'un mélange d'alcool et d'ammoniaque : l'alcaloïde se précipite souillé d'un peu d'hydrochloroapocinchonine. Pour se débarrasser de cette dernière, on fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant le produit brut en solution alcoolique avec poids égal de potasse. On purifie par cristallisation dans l'alcool étendu bouillant l'alcaloïde séparé par refroidissement. Il forme de fins prismes blancs fondant à 222-224°, et ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

0g2008 séchés à 100° donnent 0,5695 d'acide carbonique et 0,139 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O$		TROUVÉ
C	77,55	77,34
H	7,48	7,69

L'isoapocinchonine se dissout facilement dans l'alcool fort, particulièrement à chaud, peu dans l'éther et dans l'alcool étendu. Dans l'alcool absolu il présente pour p = 3 et t = 15° $[\alpha]_D = + 186°2$. Sa solution alcoolique a une réaction basique, et est complètement neutralisée par les acides.

Le chlorhydrate neutre est soluble dans l'eau et l'alcool, et se dépose de ses solutions abandonnées à l'évaporation spontanée comme un vernis transparent, qui se prend en masse

(1) *Annales de Liebig*, 205, p. 330.
(2) *Recueil des Tr. Ch.*, 2, p. 175.

cristalline au bout de quelque temps. Si on additionne sa solution alcoolique d'acide chlorhydrique fumant, il ne s'ensuit pas de cristallisation ; de même, il ne cristallise pas de diiodhydrate, si l'on ajoute de l'iodure de potassium à la solution acidifiée.

Le chloroplatinate acide s'obtient, en mélangeant avec du chlorure de platine la solution faiblement acidifiée ; il se présente sous forme d'un précipité floconneux jaune qui se transforme bientôt en petits cristaux.

0,2205 séchés à l'air donnent à 120° 0,0123 d'eau et par combustion 0,058 de platine.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OPtCl^6H^2+2H^2$		TROUVÉ
Pt........	26 32	26,30
$2H^2O$......	4,86	5,57

Le sulfate neutre se sépare de sa solution aqueuse concentrée en houppes cristallines blanches qui sont formées de petites aiguilles groupées concentriquement. Il est très soluble dans l'eau.

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2So^4H^2+2H^2O$		TROUVÉ
SO^3.........	11,08	11,48
$2H^2O$.......	4,98	4,61

Lorsqu'on dissout le sulfate à la température habituelle dans l'acide sulfurique concentré, l'isoapocinchonine se transforme en grande partie, dans l'intervalle de douze heures, en α-isocinchonine.

XIV. — Diapocinchonine

Dans la préparation de l'apocinchonine au moyen d'acide chlorhydrique de poids spécifique 1.125, j'ai obtenu antérieurement encore une base *soluble dans l'éther*, que j'ai nommée alors diapocinchonine, pensant qu'elle était formée par l'addition de deux molécules d'apocinchonine. D'après Yungfleisch et Léger(1), qui prétendent avoir examiné avec précision et expérimentalement mes résultats, cette substance ne serait autre chose qu'un extrait éthéré renfermant essentiellement la cinchoniline, la cinchonifine, la cinchonigine, la cinchonibine, et une cinquième base donnant également des sels cristallisables. La justesse de l'affirmation de ces deux chimistes doit cependant être mise en doute, car un échantillon de diapocinchonine que j'avais conservé ne donna d'aucune manière des cristaux. D'ailleurs la cinchonibine et la cinchonifine sont, d'après MM. Yungfleisch et Léger, *insolubles dans l'éther* et, pour ce motif, ne peuvent se présenter ici ; d'autre part, la cinchonigine et la cinchoniline, c'est-à-dire les α et β isocinchonines, ne *peuvent se former* dans les *circonstances indiquées*, et se transforment en apoisocinchonine. Ce dernier alcaloïde est trop peu soluble dans l'éther pour se trouver en masses appréciables dans la diapocinchonine. En outre des circonstances déjà indiquées, la diapocinchonine se forme à côté de l'apoisocinchonine, lorsqu'on chauffe pendant six heures à 140-150° l'α-isocinchonine avec l'acide chlorhydrique de densité 1.125. On peut la séparer de son isomère cristallisable au moyen d'éther pur.

Pour déterminer le poids moléculaire de cette substance, j'ai effectué une détermination cryoscopique sur cette substance. Je me suis servi comme dissolvant, de phénol absolument pur fondant à 42°-43°.

Le poids de phénol était de 17.59, celui de la substance de 0,239, et l'abaissement observé 0,345. Si on introduit dans le calcul le nombre donné par Beckmann, 69, on obtient M = 271, celui donné par Eykmann 71, on obtient M = 277, et afin le nombre théorique 76, on obtient M = 279. D'où il résulte que la diapocinchonine a indubitablement la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$ qui correspond à 294. Le diapocinchonine est donc encore un isomère de la cinchonine.

XV. — Dicinchonine

J'ai extrait (2), comme on le sait, cet alcaloïde des bases amorphes qui se trouvent dans les eaux-mères de la quinine, et dont l'ensemble constitue la quinoïdine. J'ai admis pour la dicinchonine la formule double de celle de la cinchonine, parce qu'elle se transforme en diapocinchonine, lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique de densité 1.125. Cette transformation correspondrait ainsi à une migration. D'après le résultat de la détermination du poids moléculaire de la diapocinchonine, la dicinchonine serait donc aussi à considérer comme un isomère de la cinchonine. Sa formule empirique est donc $C^{19}H^{22}Az^2O$, au lieu de $C^{38}H^{44}Az^4O^2$.

La dicinchonine se rapproche beaucoup de l'α isocinchonine ; le chlorhydrate de dicinchonine forme de grands cristaux très solubles dans l'eau, dont la forme ne concorde pas avec celle du chlorhydrate d'α-isocinchonine. Enfin, la dicinchonine ne forme pas avec l'iodure de potassium en solution acide de *diiodhydrate cristallisable*. Si on prend un peu plus d'iodure de potassium qu'il n'est nécessaire pour former le diiodhydrate de l'alcaloïde, ce sel se sépare sous forme d'une huile jaune-brun.

(1) *Comptes Rendus*, 114, p. 1152.
(2) *Annales de Liebig*, 227, p. 153.

Remarques finales

De cette recherche, il résulte que le nombre des isomères possibles de la cinchonine est presque atteint, puisqu'on n'a pas obtenu moins de dix alcaloïdes de formule générale $C^{19}H^{22}Az^{2}O$, à savoir : les α et β-isocinchonine, l'apoisocinchonine, l'apocinchonine, l'isoapocinchonine, la diapocinchonine, la dicinchonine, l'homocinchonine, la pseudocinchonine, la cinchonine. A cela s'ajoute encore la cinchonicine. D'autre part, Pum a décrit dans l'intervalle l'α et la β-cinchonine, Yungfleisch et Léger la cinchoniline et la cinchonifine comme isomères de la cinchonine.

Pour ce qui est de la β-cinchonine, elle s'accorde avec l'homocinchonine d'une façon si satisfaisante, qu'il est peut-être possible de considérer comme identiques ces deux alcaloïdes. La seule différence consiste en ce qu'on a obtenu anhydre le chloroplatinate de β-cinchonine. Comme j'ai tenté vainement d'obtenir à cet état le chloroplatinate d'homocinchonine, la question de l'identité des deux corps reste encore en suspens. Relativement à la γ-cinchonine, d'après moi ce corps serait nouveau. Il ressemble beaucoup à l'isoapocinchonine, et il se pourrait bien qu'on pût obtenir cette base par l'action de l'eau sur le dichlorhydrate d'hydrochloroapoisocinchonine comme l'isoapocinchonine peut s'obtenir des chlorhydrates d'hydrochlorocinchonine et d'hydrochloroapocinchonine. A cette occasion, j'attirerai l'attention sur ce fait que, d'après ma manière de voir, la trihydroiododicinchonine de Pum serait le diiodhydrate d'hydroiodoapoisocinchonine. Celle-ci correspondrait ainsi à l'hydrochloroapoisocinchonine.

Au point de vue des deux alcaloïdes : cinchonibine et cinchonifine, je n'ai pu les rattacher dans mes recherches. J'ai répété encore une fois l'expérience y relative de Yungfleisch et Léger; cela m'a seulement conduit à l'identité de la cinchonigine avec mon isocinchonine (β-isocinchonine). Quoique j'aie opéré sur 10 gr. de sulfate de cinchonine, le rendement était minime en alcaloïdes relativement insolubles dans l'éther, et il consistait surtout en hydrocinchonine certainement préexistante. Il est toujours vraisemblable que la cinchonibine ou la cinchonifine, ou même les deux, sont en relation avec l'homocinchonine. J'affirme encore ici que l'homocinchonine ne se forme que dans les circonstances indiquées plus haut. Si on emploie l'acide sulfurique à 20 0/0 de SO^4H^2, au lieu de 25 0/0, la cinchonine est partiellement transformée en α-isocinchonine tandis qu'il en reste beaucoup d'inaltérée ; par l'emploi d'acide sulfurique à 30 0/0, il se forme surtout de l'α-isocinchonine. Dans un autre cas, où la température s'était élevée pendant un temps de courte durée à 170°, on obtient seulement l'α-isocinchonine. On n'a jamais obtenu de pseudocinchonine avec l'acide sulfurique, quelles que soient les modifications apportées à l'expérience.

Pour ce qui concerne la formation des deux isocinchonines par l'emploi de l'acide sulfurique, l'observation indique que, non seulement leur formation dépend de la matière première, mais aussi de la concentration de l'acide et de l'élévation de la température. D'ailleurs, la production d'α et β-isocinchonine reste très faible, ce qui revient à dire qu'une quantité considérable de cinchonine s'unit à l'acide sulfurique, pour donner un acide sulfoné. On peut facilement obtenir un acide de ce genre, comme on l'a vu plus haut, en employant l'hydrochlorocinchonine de l'hydrochloroapocinchonine et l'acide sulfurique concentré, ou encore en employant la cinchonine et l'acide sulfurique fumant.

Les deux acides sont très stables, et je n'ai pas réussi à régénérer la cinchonine, ou à obtenir un produit d'oxydation cristallisable par ébullition de l'acide cinchoninesulfonique avec l'acide sulfurique à 50 0/0. Le premier résultat serait possible; le second, au contraire, invraisemblable, car si l'hydrolyse de l'acide se produisait, elle le ferait dans le sens de l'équation :

$$C^{19}H^{22}Az^{2}OSO^{3} + H^{2}O = C^{19}H^{22}Az^{2}O + SO^{4}H^{2}$$

Je ne peux me contenter pour cette raison de l'explication donnée par Yungfleisch et Léger de la formation de leurs oxycinchonines. Si l'on suppose que ces oxycinchonines dérivent de la cinchonine, il doit se produire ou une oxydation de la cinchonine, ou une réduction de l'acide sulfurique.

Je n'ai pu observer ces deux réactions dans les nombreux essais que j'ai effectués avec la cinchonine et l'acide sulfurique.

Yungfleisch et Léger pouvaient encore m'objecter qu'ils n'obtenaient pas d'oxycinchonine, en employant l'acide chlorhydrique. L'absence de ces bases dans les produits correspondants de la réaction tiendrait d'après moi, à ce que dans le traitement à l'acide chlorhydrique, les oxycinchonines se transforment en modifications difficiles à isoler. En outre

Pum annonce relativement à la décomposition de la prétendue triiodoisocinchonine par la potasse alcoolique, que la base *soluble dans l'éther* qui se formait très abondamment, donna un chlorhydrate fondant à 261°; d'où il conclut qu'indubitablement cette base était l'isocinchonine (c'est-à-dire la β-isocinchonine). Je considère cette base comme l'α-isocinchonine.

Dans mes expériences, qui ont été effectuées avec la combinaison hydrochlorée, il se formait un peu d'apoisocinchonine. Au lieu de cette substance, Pum obtint pour la combinaison hydroiodée la γ-cinchonine.

Yungfleisch et Léger observaient dans ce cas une base sur laquelle ils ne se sont pas encore étendus d'une façon précise ; il se pourrait que cette base soit précisément une modification des oxycinchonines, quoiqu'on doive plutôt s'attendre, d'après les essais précédents, à la présence d'apoisocinchonine. Je pense maintenant comme jadis, que la présence d'oxycinchonines dans les expériences de Yungfleisch et Léger a une tout autre origine, à savoir que dans la réaction dont il s'agit, elle se transforme en deux isomères, ou partiellement en un isomère, mais c'est à l'avenir de le décider.

Il se dégage très nettement de mes expériences, que le résultat de l'action de l'acide chlorhydrique ne s'accorde en aucune manière avec celui de l'action de l'acide sulfurique. Le premier engendre l'α-isocinchonine, le dernier la β-isocinchonine ; cependant, dans des circonstances particulières, car dans d'autres, il se forme aussi de l'α-isocinchonine.

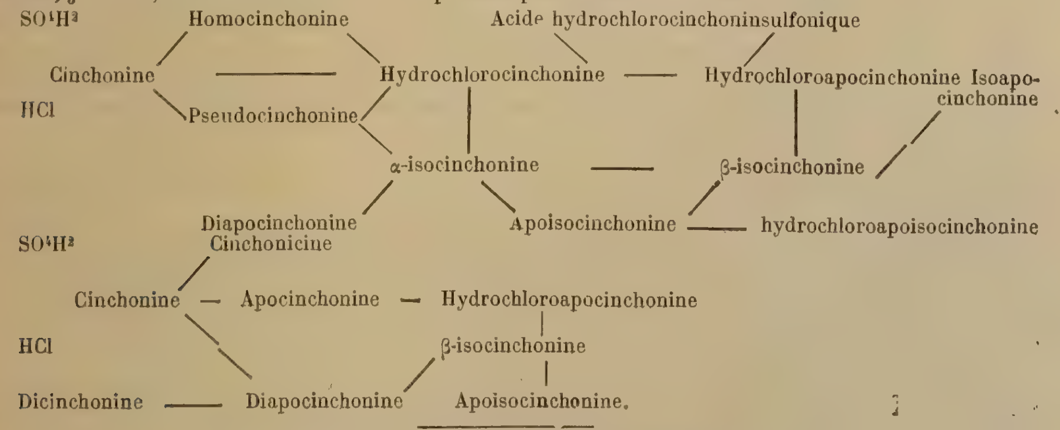
La production simultanée d'α et β-isocinchonines permet de reconnaître que la cinchonine est parfois accompagnée d'une autre base, l'homocinchonine. C'est une confirmation de mes observations antérieures, non susceptibles alors de contrôle, sur la présence d'une « seconde cinchonine » dans certaines écorces de quinquina, et dans la cinchonine commerciale, quoique je n'aie pas encore réussi à séparer l'homocinchonine de la première cinchonine, ou de la cinchonine proprement dite.

La formation de l'α-isocinchonine à partir de l'hydrochlorocinchonine, et celle de la β-isocinchonine à partir de l'hydrochloroapocinchonine, est un indice très intéressant pour la différence des deux bases hydrochlorées qui se comportent presque identiquement.

Elle nous invite à la prudence pour décider sur d'autres bases se comportant d'une manière analogue. D'autre part, il en ressort l'extraordinaire facilité avec laquelle une base se transforme en une autre.

Il est possible que dans l'extraction des plantes, ou dans la purification, l'une ou l'autre base subisse déjà une transformation. Il faut citer comme exemples la rhocadine et la rhocagénine, la narcotine et la gnoscopine, la codéine et la pseudocodéine, l'atropine et l'hyosciamine, l'atropamine et la belladonine.

Je me permets d'adjoindre à ce qui précède un tableau schématique, qui rendra plus visibles, je crois, les transformations les plus importantes de la cinchonine.



Contribution à l'étude de la Cinchonine

Par **MM. Freund** et **W. Rosenstein**

(*Annales de Liebig*, 277, p. 277).

Tandis que le mode de liaison de l'un des deux atomes d'azote de la cinchonine se trouve défini par la preuve de la présence d'un groupement quinoléique, on ne sait pas grand chose de positif sur la fonction de l'autre, qui se trouve dans la seconde moitié incomplètement étudiée de l'alcaloïde. Nous avons cherché à répondre à la question de savoir si cet atome d'azote peut être éliminé de la molécule de cinchonine par méthylation totale.

Effectivement, on peut introduire, en prenant comme point de départ la base issue des recherches de Claus (1), trois groupes méthyle l'un après l'autre dans l'alcaloïde, et on peut four-

(1) *Berichte*, 13, p. 2286, 2290, 2294. *Annales de Liebig*, 269, p. 232-294.
A propos de notre communication préliminaire (*Berichte*, 25, 880), M. Claus a expliqué (*Journal für Prakt. Ch.*, 45, p. 398) qu'il n'avait jamais abandonné le domaine qu'il a découvert. Comme preuve, il a renvoyé à quelques dissertations inaugurales dont nous n'avons pas eu connaissance, puisqu'il n'en a paru d'extraits nulle part. Sur cette réclamation, nous avons donné l'étude des autres alcaloïdes du quinquina. Les essais actuels étaient déjà tellement avancés, que nous n'avons pu les interrompre. Aussi nous sommes nous cru en droit de les terminer, puisqu'ils avaient eu surtout pour but de répondre à une question qu'à notre connaissance M. Claus ne s'est jamais posée.

nir la preuve que tous trois sont unis au même atome d'azote, et précisément à celui du second groupe.

Le produit ultime de la méthylation se décompose par l'action des alcalis en triméthylamine, et en une combinaison ne renfermant plus qu'un atome d'azote.

Les alcaloïdes qui ont été dédoublés jusqu'à présent de cette manière étaient, ou des amines secondaires, comme par exemple la pipéridine et la conicine, ou des bases tertiaires dans lesquelles l'atome d'azote est *a priori* uni au moins à un groupe méthyle. C'est bien le cas pour l'atome d'azote renfermé dans le second complexe des alcaloïdes du quinquina, comme il résulte déjà du dédoublement observé par Königs et Comstock (1) du cinchène en ammoniaque et apocinchène ; le fait que nous avons observé, à savoir « que la formation de triméthylamine ne se produit qu'après une triple addition de méthyle », est bien d'accord avec le précédent.

Les essais actuels ne fournissent aucun renseignement nouveau sur la question de savoir si l'atome d'azote est secondaire ou tertiaire. Si on a égard aux résultats de l'alcoylation, on reviendra à peine sur les vues admises jusqu'à présent, d'après lesquelles la cinchonine et les autres alcaloïdes du quinquina sont des bases bitertiaires (2).

Sans doute, les belles recherches de Shreup (3) d'après lesquelles la cincholoïgrone, qui résulte de l'oxydation de la seconde moitié de cette base, renferme le groupe imidogène, contredisent cette conception. Peut-être pourrait-on expliquer ces contradictions, en admettant que, sous l'influence de certains réactifs, il peut se produire une migration d'hydrogène dans l'anneau cyclique partiellement hydrogené qui, d'après les recherches les plus récentes, constitue la seconde moitié de la molécule de ces alcaloïdes, avec formation d'un groupe imidé.

Dans la discussion relative à la constitution du second complexe moléculaire des alcaloïdes du quinquina, il faut mentionner, en contradiction avec l'ancienne hypothèse, que c'est un noyau quinoléique réduit, les faits importants rencontrés par Königs, et en outre la stabilité de la diméthylcinchonine. Comme on le sait, on ne peut pas obtenir de bases dialcoylées, à partir des produits d'addition de la méthyltétrahydroquinoléine et d'autres analogues, avec les iodures alcooliques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons d'abord préparé la méthylcinchonine d'après les indications de Claus et Müller ; nous avons cependant trouvé convenable d'introduire, pour des opérations sur une plus grande masse, quelques modifications. Elles consistent à se servir de l'iodométhylate de cinchonine, à la place du composé bromé correspondant, et à décomposer ce composé iodé par la potasse sous pression.

On chauffe au bain-marie 100 grammes de cinchonine pulvérisée, avec un litre d'un mélange d'alcool (une partie) et de chloroforme (2 parties), jusqu'à ce que la plus grande partie soit dissoute.

On ajoute la masse calculée d'iodure de méthyle, et on fait bouillir pendant une heure et demie, puis on distille le dissolvant, et on fait cristalliser deux fois le résidu dans l'eau.

On met dans un autoclave de deux litres 100 grammes d'iodométhylate de cinchonine le plus pur possible, avec 500 à 600 centimètres cubes d'eau. On ajoute 40 grammes de potasse ou de soude, et on chauffe pendant trois ou quatre heures au bain d'huile à 160-165°.

La pression s'élève à deux atmosphères.

Le produit de la réaction consiste en un liquide brun sur lequel nage une huile visqueuse également colorée. On la sépare du liquide alcalin par extractions répérées à l'éther. On a reconnu que le sulfate de cuivre anhydre était le meilleur moyen de purification de la solution éthérée.

L'extrait éthéré ainsi purifié est séché avec du chlorure de calcium. Par évaporation spontanée, il s'en sépare de grands prismes de méthylcinchonine, longs de 4 à 5 millimètres, larges de 2 millimètres, présentant le point de fusion exact 74°. En distillant l'éther, on obtient un produit suffisamment pur pour les essais ultérieurs. Il reste une huile qui se prend bientôt en une masse cristalline.

Quant au rendement, 100 grammes d'iodométhylate donnent en moyenne 66 grammes de méthylcinchone, c'est-à-dire 93.4 °/₀ du rendement théorique.

La préparation de l'iodométhylate de méthylcinchonine s'effectue d'après les indications de Claus et Müller.

Diméthylcinchonine [$C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2$.] — Claus et Kemperdick (4) mentionnent qu'en traitant par une solution de potasse l'iodoéthylate d'éthylcinchonine, ils ont obtenu une base

(1) *Berichte*, 14, p. 1855 ; 18, p. 1226 ; 20, p. 2675.
(2) Claus, *Annales de Liebig*, 269, p. 281.
(3) *Monatschefl*, 7, p. 517 ; 9, p. 783 ; 10, p. 39, 51, 65, 220.
(4) *Beritchte*, 13, p. 2286.

huileuse soluble dans l'éther, qui est très semblable à l'éthylcinchonine, et est hypothétiquement la diéthylcinchonine. Le produit ne fut pas étudié davantage. Il n'y a dans la littérature aucune indication relative à la combinaison méthylée correspondante.

L'iodométhylate de méthylcinchonine ne se décompose que partiellement, par ébullition avec une solution de potasse.

Nous avons multiplié les essais pour améliorer le rendement; mais ni la chauffe sous pression, ni l'emploi de chlorure de méthyle, ou de bases ammoniacales obtenues à l'aide d'oxyde d'argent, n'ont conduit à un résultat favorable.

On dissout 20 grammes d'iodométhylate dans 200 centimètres cubes d'eau; on place la solution dans une cornue d'un litre, et on y ajoute 80 grammes de potasse en morceaux. L'iodométhylate se sépare alors comme une masse résineuse, brune, opaque.

On fait bouillir le liquide jusqu'à ce que la substance commence à se décomposer complètement, ce qu'on reconnaît facilement à l'apparition d'une odeur particulièrement caractéristique. Ce moment est atteint après une demi-heure ou trois quarts d'heure d'ébullition.

Le contenu de la cornue est alors étendu d'eau et plusieurs fois extrait à l'éther. On peut obtenir une autre portion de diméthylcinchonine, en dissolvant dans l'eau et faisant bouillir avec la potasse les grumeaux qui restent dans la cornue.

La base se sépare de sa solution éthérée, sous forme d'une huile jaune. On peut l'obtenir entièrement incolore, en la dissolvant à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique, précipitant par la potasse, et extrayant à l'éther. Ce qui est préférable, c'est de se servir pour purifier la combinaison, de son chlorhydrate bien cristallisé.

La diméthylcinchonine est une huile incolore, transparente, relativement fluide, qui n'a pu être congelée.

Elle est plus lourde que l'eau, se dissout avec la plus grande facilité dans l'éther, l'alcool et le chloroforme. Elle est également absorbée par presque tous les autres dissolvants, tels que le benzène, le toluène, la ligroïne, l'acétone, etc. Elle se dissout très facilement dans les acides étendus en donnant des sels; elle est au contraire insoluble dans le sulfure de carbone, les alcalis et l'eau. La base donne avec le brome un produit d'addition; elle forme avec une molécule des acides halogénés, des sels bien cristallisés qui peuvent être décomposés à froid par une solution de soude, le carbonate de sodium et l'ammoniaque. Au contraire, la base chasse l'ammoniaque à chaud de ses sels.

Lorsqu'on la dessèche vers 70-80°, ou lorsqu'on l'abandonne longtemps à elle-même, elle se colore en jaune. Sa composition a été déterminée par l'analyse de ses dérivés.

Chlorhydrate [$C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}HCl$.] — La solution de diméthylcinchonine obtenue en extrayant à l'éther les produits de réaction alcalins, est séchée avec du chlorure de calcium, et additionnée d'une solution sèche d'acide chlorhydrique dans l'éther. Il se sépare alors en grumeaux visqueux, un sel qui paraît formé d'une molécule de base, et de deux molécules d'acides. On enlève l'éther, on lave à différentes reprises à l'éther, on dissout dans la quantité d'eau juste nécessaire, et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction neutre. Au bout de peu de temps, il se sépare de grandes houppes, blanches, brillant comme de la soie. En l'employant directement à faire ce chlorhydrate, 100 grammes d'iodométhylate de méthylcinchonine fournissent en moyenne 40 grammes de chlorhydrate de diméthylcinchonine pur, ce qui correspond à 50 % de la théorie.

Le séjour prolongé à l'air n'altère pas le sel, la solution chlorhydrique se colore au contraire déjà au bout de quelques jours en jaune, même à l'obscurité.

La saveur du sel est amère, astringente, et persiste très longtemps sur la langue.

Le sel est assez peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool absolu, il se dissout plus facilement à chaud. Il est absorbé notablement plus facilement par l'alcool étendu.

Il est soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acétone, insoluble dans l'éther, le benzène et la ligroïne. Il fond vers 124-125°. Les cristaux déposés dans l'eau apparaissent sous le microscope comme des lames minces, carrées, transparentes.

Lorsqu'on le fait cristalliser lentement dans l'alcool absolu, on obtient des prismes d'une forme plus ou moins régulière.

Le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

I.	0g1141	donnent	0,2929	d'acide carbonique et		0,0835 d'eau.		
II.	0,1761	—	0,4511	—		0,1303 —		
III.	0,1662	—	10cmq	d'azote à	17°	et sous la pression		750m
IV.	0,1462	—	9.5	—	10°		—	753
V.	0,1957	—	0,0770	de chlorure d'argent.				

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2HCl$		TROUVÉ I	II	III	IV	V
C.......	70,29	70,01	69,86	—	—	—
H	7,53	8,13	8,22	—	—	—
Az......	7,81	—	—	7,47	7,73	—
Cl... ...	9,90	—	—	—	—	9,72

On détermine le pouvoir rotatoire du chlorhydrate en solution faiblement acide, puisque le sel est peu soluble dans l'eau pure.

2 grammes de substances furent dissous dans 11 centim. 25 d'une solution chlorhydrique normale (correspondant à deux molécules d'HCl) et on étendit d'eau à 20 centim. cubes. A la température de 20°, dans un tube de deux décimètres, la solution déviait vers la droite de 1°,075.

$$\text{D'où } [\alpha]_D = + 5°,37$$

Le chloroplatinate a la composition $C^{21}H^{26}Az^2OH^2PtCl^6 + 2H^2O$, d'où il suit que le chlorhydrate décrit plus haut, est un sel basique et la diméthylcinchonine une base biacide. Ce chloroplatinate se précipite de la solution du chlorhydrate dans l'acide chlorhydrique étendu en petits cristaux jaunes qui ont été lavés à l'eau, l'alcool et l'éther, et séchés dans un dessiccateur.

I. 0,1988 donnent 0,0504 de platine.
II. 0,1445 donnent 0,0374 —

CALCULÉ POUR $C^{21}H^{26}Az^2OH^2PtCl^6+2H^2O$		TROUVÉ I	II
Pt.......	25,34	25,35	25,88

On n'obtint aucun poids constant dans la détermination à 110° de l'eau de cristallisation.

Le bromhydrate ($C^{21}H^{26}Az^2OHBr$), s'obtient en dissolvant la diméthycinchonine dans l'acide bromhydrique, et neutralisant à l'ammoniaque. Le sel a la même composition que le chlorhydrate. Il est moins soluble dans l'eau et plus soluble dans l'alcool que celui-ci. Il commence à suinter vers 118°, et est fondu à 120° (1).

Le sel dissous dans l'alcool absolu et précipité par l'éther, cristallise en lamelles transparentes irrégulières; dans l'eau, il cristallise en lames épaisses, incolores, trapezoïdales, régulières et souvent mâclées.

La substance séchée dans un dessiccateur ne perd pas de poids à 100°.

I. 0g1995 donnent 0,4584 d'acide carbonique et 0.1250 d'eau.
II. 0,1700 — 9cmq,9 d'azote à 12° et 751mm de pression.
III. 0,1825 — 0,0868 de bromure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2Br$		TROUVÉ I	II	III
C.......	62,53	62,27	—	—
H.......	6,70	6,95	—	—
Az	6,95	—	6,85	—
Br......	19,85	—	—	20,24

Iodhydrate [$C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2HI$.] — Si on ajoute à une solution aqueuse du chlorhydrate de l'iodure de potassium fraîchement dissous, il se sépare aussitôt une huile blanche qui se concrète bientôt et surtout par le frottement. L'iodure ainsi obtenu est dissous dans un peu d'alcool absolu; au bout d'environ 24 heures, il s'en sépare grands cristaux rhomboédriques transparents, quelquefois longs de 2 ou 3m/m et fortement réfringents. Le sel est très peu soluble dans l'eau froide, plus aisément dans l'eau chaude, très facilement dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 74°.

Dissous dans l'alcool à 50 °/o le sel est faiblement dextrogyre.

0g2400 séchés dans le dessiccateur donnent 0,1240 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2HI$		TROUVÉ
I.......	28,22	27,92

Picrate [$C^{19}H^{20}Az^2O(CH^3)^2(C^6H^3Az^3O^7)^2$]. — Par addition d'acide picrique alcoolique à une solution aqueuse du chlorhydrate, il se précipite une résine huileuse jaune qui se concrète bientôt. On fait cristalliser le produit dans l'alcool étendu chaud qui le dissout plus facilement que l'eau, ou dans l'alcool absolu. On répète l'opération, et on lave à l'alcool absolu. Le sel forme de magnifiques et longues aiguilles jaune serin, brillantes. Il est soluble dans l'alcool absolu, et dans le chloroforme bouillant, insoluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne. Il fond à 160°, et ne renferme pas d'eau de cristallisation.

---

(1) Dans la communication préliminaire « Sur la Cinchonine », *Berichte*, 25, p. 888, le point de fusion a été indiqué d'une manière erronée à 111°.

0,2160 de substance donnent 0,4076 d'acide carbonique et 0,0840 d'eau.

CALCULÉ POUR $C^{33}H^{32}Az^{8}S^{15}$		TROUVÉ
C.......	50,77	50,46
H.......	4,10	4,32

Les autres sels tels que le sulfate et le nitrate sont très solubles et n'ont pu être obtenus à l'état cristallin.

Le sel double de zinc [$C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}HClZnCl^{2}$] se précipite, lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc à la solution aqueuse faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique du chlorhydrate ; il se présente alors sous forme d'une huile blanche, qui se concrète immédiatement en cristaux.

Il cristallise dans l'alcool étendu chaud en beaux cristaux, brillants, en forme de touffes. Il fond assez tranquillement à 220°, et ne renferme pas d'eau de cristallisation.

I. 0,1732 donnent 0,3240 d'acide carbonique et 0,893 d'eau.
II. 0,2330 — 0,1996 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}HClZnCl^{2}$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
C.......	50,96	51,02	—
H	5,46	5,73	—
Cl.......	21,54	—	21,19

Le sel double de mercure [$C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}HClHgCl^{2}$] se prépare de la même manière que le sel double de zinc. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et cristallise dans l'alcool étendu chaud en lames blanches, rhombiques. Point de fusion : 222°.

0,3653 donnent 0,2502 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}HClHgCl^{2}$		TROUVÉ
Cl...	16,92	16,94

Iodométhylate de diméthylcinchonine. — Si l'on ajoute à un excès d'iodure de méthyle une solution éthérée, séchée au chlorure de calcium, de diméthylcinchonine, qui doit être incolore et le plus pure possible, il se produit aussitôt un trouble ; au bout de peu de temps, il se sépare une huile qui se concrète graduellement en aiguilles jaunes groupées concentriquement.

L'addition est complètement effectuée en vingt-quatre heures. La pureté de la diméthylcinchonine employée est de grande importance ; sans cela, on obtient un produit qui n'est purifié qu'avec de grandes difficultés par de nombreuses cristallisations. Le produit se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool ; il est insoluble dans le benzène, la ligroïne, l'éther. Le point de fusion est 175-177. La substance employée dans l'analyse fut purifiée par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. On la dessèche à 100°.

I. 0,1796 donnent 0,3745 d'acide carbonique et 0,1070 d'eau.
II. 0,2133 — 0,1068 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}CH^{3}I$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
C	56,90	56,86	—
H.......	6,25	6,62	—
I........	27,37	—	27,05

L'iodoéthylate de diméthylcinchonine [$C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}C^{2}H^{5}I$] se prépare d'une manière analogue à l'iodométhylate. L'iodure d'éthyle s'unit d'une façon notablement plus lente, et ce n'est qu'au bout de trois à quatre jours que la plus grande partie du produit est séparée. L'iodoéthylate est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, le benzène et la ligroïne. Il fond à 138°.

0g2011 donnent 0,0990 d'iodure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}C^{2}H^{5}I$		TROUVÉ
I....... ..	26,57	26,60

Chlorobenzylate de diméthylcinchonine [$C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}C^{6}H^{5}CH^{2}Cl$.] — C'est cette combinaison qui s'obtient le plus commodément parmi tous les produits d'addition de la cinchonine avec les radicaux alcooliques halogénés. Elle se précipite sous forme de beaux cristaux blancs par addition d'un excès de chlorure de benzyle à une solution éthérée sèche de diméthylcinchonine. L'addition est complètement effectuée en vingt-quatre heures. Par cristallisation dans l'eau, on obtient le produit en magnifiques colonnes cristallines blanches qui perdent leur eau de cristallisation à 95°. Elles sont assez solubles dans l'alcool et l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther, le benzène, la ligroïne, 0,2320 séchés donnent 0,0722 de chlorure d'argent.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{20}Az^{2}O(CH^{3})^{2}C^{7}H^{7}Cl$	TROUVÉ
Cl......... 7,91	7,70

Il est à remarquer que l'union de la diméthylcinchonine avec les radicaux alcooliques halogénés s'effectue beaucoup plus énergiquement que pour la monométhylcinchonine.

ESSAIS POUR DÉTERMINER LA POSITION DES GROUPES « MÉTHYLE » INTRODUITS

Pour savoir auquel des deux atomes d'azote s'unit le premier radical alcoolique halogené dans la cinchonidine, Claus et Weller, (1) ont oxydé l'éthylcinchonidine, et ont obtenu ainsi l'acide cinchoninique.

Ils en ont conclu que le groupe éthyle de l'éthylcinchonidine se trouve dans le noyau inconnu, et non pas dans le noyau quinoléïque, puisque autrement on aurait dû obtenir un acide éthylcinchoninique ou un acide quinoléïne dicarbonique.

Plus tard Claus (2) lui-même et Grimaux (3), ont fourni encore d'autres preuves de la justesse des premières observations de Claus.

Il est entièrement certain que dans la diéthylidènecinchonine obtenue par Claus, et qu'il préparait à partir du diiodoéthylate de cinchonine, chacun des radicaux alcooliques introduits est lié à une des deux atomes d'azote. La diméthylcinchonine que nous avons préparée, se comporte au point de vue physique comme au point de vue chimique, d'une façon toute différente de la combinaison de Claus. Il s'ensuit avec une certaine vraisemblance, que dans notre substance, les deux groupes méthyle se trouvent liés à l'un et au même complexe, et pour préciser, au second.

Dans l'iodométhylate de diméthylcinchonine, l'iodure de méthyle doit se trouver rattaché à l'atome d'azote du second groupe; car, si l'addition se produisait dans le groupe quinoléique de l'alcaloïde, le traitement de l'iodométhylate de diméthylcinchonine par la potasse donnerait naissance à une trimethylcinchonine, tandis qu'en réalité, il y a de la triméthylamine mise en liberté. Si toutes ces considérations sont justes, l'oxydation à l'acide chromique des trois produits de méthylation successive, doit dans tous les cas fournir de l'acide cinchoninique.

Pour fixer ce point, nous avons oxydé en suivant les indications données par Shraup (4) pour la cinchonine, les substances suivantes : méthyle et diméthylcinchonine, méthylesulfate de méthylcinchonine et de diméthylcinchonine.

Nous avons constamment obtenu avec un bon rendement l'acide cinchoninique.

Action des alcalis sur l'iodométhylate de diméthylcinchonine. — L'iodure est déjà décomposé, avec production notable de triméthylamine, lorsqu'on le fait bouillir avec une solution concentrée de potasse. Il vaut mieux employer le chlorure facilement soluble qu'on peut préparer au moyen du chlorure d'argent.

On ajoute à la solution aqueuse de ce chlorure, de la soude caustique, jusqu'à avoir une solution alcaline fortement concentrée : il se produit aussitôt une forte odeur de triméthylamine qui se dégage vivement par l'ébulition. Les vapeurs sont recueillies dans l'acide chlorhydrique, et l'ébullition continue jusqu'à ce que le liquide passant à la distillation ne bleuisse plus le papier de tournesol. On peut retirer du distillat un sel de platine qui s'identifie par la forme cristalline et l'analyse, avec le chloroplatinate de triméthylamine.

0,1041 donnent 0,3085 de platine.

CALCULÉ POUR $[Az(CH^{3})^{3}HCl]^{2}PtCl^{4}]$	TROUVÉ
Pt......... 36,87	35,98

Dans la réaction, il se forme une base ne renfermant plus qu'un atome d'azote. Elle se sépare en croûtes dures presque noires, qu'on sépare de l'alcool, et qu'on lave à l'eau.

On dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par la soude et on extrait à l'éther; on obtient alors une solution jaune foncé. On extrait de la solution éthérée la base par agitation avec de l'acide chlorhydrique assez fort, et on la remet de nouveau en liberté avec un alcali. On répète la même série d'opérations trois ou quatre fois, ce qui donne une solution éthérée jaune clair. Après dessiccation au chlorure de calcium, il reste par évaporation une huile jaune épaisse qui, par dissolutions répétées dans la benzine, et précipitation par la ligroïne, est obtenue finalement sous une forme amorphe, à moitié solide. Mais on perd beaucoup de substance dans ces opérations. La base est très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, insoluble dans l'eau et la ligroïne. Elle est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, et pour ainsi dire, insoluble dans l'acide azotique étendu.

On a obtenu un produit plus pur, mais en très petites quantités, en décomposant par l'acide chlorhydrique à chaud, le chlorométhylate de diméthylcinchonine.

---

(1) *Berichte*, 14, p. 1921.
(2) *Annales de Liebig*, 269, p. 272.
(3) *Comptes Rendus*, 115, p. 117.
(4) *Annales de Liebig*, 201, p. 291.

Un essai effectué en vue d'arriver au but désiré, en employant les oxydes d'ammonium, n'aboutit pas. Si on ajoute de l'oxyde d'argent à la solution de l'iodométhylate de diméthylcinchonine, il se dégage sans doute de la triméthylamine ; mais simultanément il se produit une décomposition accompagnée de coloration foncée de la liqueur, et séparation d'argent.

Les sels de la base sont presque tous visqueux ; on n'a pu analyser que la combinaison platinique qui se précipite en flocons volumineux, lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à la solution alcoolique de la base. Après l'avoir essoré, lavé à l'alcool et à l'éther, le sel se présente sous forme d'une poudre jaune amorphe. Il ne fond pas, même à 280°, mais se colore en brun foncé au dessous de cette température.

L'analyse d'un échantillon séché dans un dessiccateur a donné les nombres suivants :

0,1454 donnent 0,0250 de platine
0,0745 — 0,0145 —

CALCULÉ POUR $(C^{19}H^{19}AzOHCl)^2PtCl^4$		TROUVÉ I	TROUVÉ II
Pt......	20,18	19,94	19,46

Sur l'allocinchonine

Par MM. Ed. Lippmann et F. Fleissner

(*Berichte*, 26, p. 2005).

Nous avons obtenu récemment, à partir du diiodhydrate d'hydroiodocinchonine, par perte d'une molécule d'acide iodhydrique, un nouvel alcaloïde du quinquina isomère de la cinchonine, que nous avons nommé pseudo-cinchonine. Pendant l'impression du mémoire correspondant, il est paru une publication de O. Hesse (2) sur la cinchonine, relative à la préparation de nouveaux isomères de cette base. Hesse obtient par décomposition du dichlorhydrate d'hydrocinchonine avec l'ammoniaque, la pseudocinchonine, et l'α-isocinchonine, cette dernière pouvant être séparée à l'aide d'éther.

Comme la pseudocinchonine se distingue par son point de fusion (252°), par son chlorhydrate neutre et son sulfate, de l'alcaloïde que nous avons décrit, nous proposons le nom d'allocinchonine pour l'isomère que nous avons préparé.

L'allocinchonine fond à 214-216° ; son sulfate neutre est plus difficilement soluble dans l'eau froide que le sulfate de cinchonine. 20 centimètres cubes d'eau dissolvent à 20° 0,1633 à 0,1635 de sulfate plusieurs fois cristallisé dans l'eau, tandis que d'après Pum (3) 0,282 de sulfate de cinchonine sont dissous à 18-20° par le même poids d'eau.

Dans le travail mentionné plus haut, Hesse décrit l'apoisocinchonine qui se sépare de sa solution alcoolique en fines aiguilles fondant à 216°.

On pouvait donc songer à l'identifier à notre allocinchonine. Les diiodhydrates s'écartent déjà, car celui d'allocinchonine cristallise avec un molécule d'eau, celui d'apoisocinchonine cristallise anhydre, d'après Hesse. Le chloroplatinate de cette dernière cristallise avec deux molécules d'eau ; le nôtre est anhydre. Enfin, Hesse décrit le sulfate neutre d'apoisocinchonine, comme une combinaison assez soluble dans l'eau froide, tandis que notre sulfate est difficilement soluble dans l'eau d'après les données indiquées plus haut à ce sujet. Enfin le sulfate neutre séché à l'air est anhydre, tandis que le sulfate isomère renferme, d'après Hesse, deux molécules d'eau.

Communication préliminaire sur la quinine, la cinchonidine et la conquinine

Par M. O. Hesse

(*Annales de Liebig*, 276, p. 125).

Pour continuer mes recherches annoncées antérieurement (Annales de Liebig, 243, p. 147), j'ai traité, et cela il y a déjà plusieurs années, la quinine, la cinchonidine et la conquinine, par l'acide chlorhydrique fumant à 85°. J'ai obtenu différents dérivés à l'étude desquels je ne peux me consacrer avant quelque temps par suite de travaux urgents, mais que je voudrais me réserver exclusivement. Je me permets de mentionner ici brièvement les résultats obtenus.

Si on traite le chlorhydrate de quinine par l'acide chlorhydrique fumant (d = 1,189) à 85°, il ne cède pas de chlorure de méthyle. Il absorbe simplement l'acide chlorhydrique pour

(1) *Monatscheft*, Mars, 1893.
(2) *Monatscheft*, 1?, p. 82. — Voir précédemment.
(3) *Annales de Liebig*, 276.

donner un dichlorhydrate d'hydrochloroquinine [$C^{20}H^{25}ClAz^2O^2.2HCl$] qui se sépare en jolis cristaux insolubles dans l'alcool. L'alcaloïde retiré de ce sel à l'aide d'éther et d'ammoniaque, est identique avec l'hydrochloroquinine obtenue par Comstock et Königs (1).

Si on dissout le dichlorhydrate mentionné, dans l'acide sulfurique concentré, à la température habituelle, il se forme avec dégagement de deux molécules d'acide chlorhydrique l'acide hydrochloroquininesulfonique, dont le sulfate se sépare après neutralisation de la solution, sous forme d'un empois constitué par de fines aiguilles. On peut l'obtenir facilement pur, en le faisant cristalliser dans l'eau chaude; cependant, il n'a pas encore belle apparence.

Dans les eaux-mères du dichlorhydrate d'hydrochloroquinine se trouve une base qui forme avec l'acide tartrique un sel cristallisable soluble dans l'eau. Les recherches ultérieures préciseront s'il est identique avec mon isoquinine ou avec l'isomère de la quinine nommée d'abord « pseudoquinine » par Skraup (1).

Les choses se passent de même pour la cinchonidine; mais l'hydrochlorocinchonidine obtenue est si semblable à l'hydrochloroapocinchonidine, qu'une comparaison plus étroite pourra seule décider s'il y a ou non identité.

L'alcaloïde retiré des eaux-mères du dichlorhydrate de l'hydrochlorocinchonidine, présente la plus grande similitude avec l'apocinchonidine, comme avec l'isocinchonidine, mais il n'a pas encore été obtenu entièrement exempt de chlore libre. Si tout se passait ici comme pour la cinchonine, cette base serait différente des autres, et devrait être considérée comme la pseudocinchonidine.

Les dérivés de la cinchonidine obtenus par Neumann, la β-et la γ-cinchonidine, pourraient bien être identiques avec l'une ou l'autre des bases mentionnées.

On a été un peu plus loin dans les recherches relatives à la conquinine. Dans des circonstances analogues à celles indiquées plus haut, il se produit une base hydrochlorée dont le dichlorhydrate [$C^{20}H^{23}ClAz^2O^2.2HCl$] peut être très facilement obtenu. On en retire la base elle-même en jolis cristaux. Par dissolution du dichlorhydrate dans l'acide sulfurique concentré, et saturation de cette solution par l'ammoniaque, on obtient le sulfate de l'acide hydrochloroconquininesulfonique [$(C^{20}H^{25}ClAz^2O^2)So^4H^2 + 10H^2O$] qui cristallise dans l'eau bouillante en très belles aiguilles incolores.

J'ai préparé le sel de platine de cet acide sulfonique [$(C^{20}H^{25}ClAz^2O^2SO^3)_2PtCl^6H^2 + 3H^2O$] et le sel d'or [$C^{20}H^{25}ClAz^2O^2SO^3AuCl^4H + H^2O$.]

Le premier cristallise dans l'eau bouillante, en belles aiguilles brillantes; le dernier est une belle poudre jaune cristalline.

Dans les eaux-mères du dichlorhydrate d'hydrochloroconquinine, il reste, outre un peu de conquinine (?) deux bases, l'une paraissant amorphe, l'autre au contraire cristallisable. La dernière que je nomme « α-isoconquinine », parallèlement à la désignation correspondante de la cinchonine, cristallise dans l'éther en magnifiques rhomboèdes [$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + 2H^2O$] incolores. Ils fondent très facilement, mais comme ils ne cèdent pas avant la fusion les dernières traces d'eau de cristallisation, je n'ai pas encore réussi à déterminer le point de fusion de la base libre. Il faut remarquer ici expressément que ces rhomboèdres renferment de l'eau de cristallisation et pas d'alcool, comme cela a été affirmé pour la conquinine. L'α-isoconquinine se distingue à plusieurs égards de l'isoconquinine, que j'ai obtenue antérieurement par l'acide sulfurique, et que je nommerai pour les raisons indiquées antérieurement β-isoconquinine.

Le chloroplatinate acide de l'α-isoconquinine est un précipité [$C^{20}H^{24}Az^2O^2PtCl^6H^2 + 2H^2O$] orangé cristallin presque insoluble dans l'eau. On n'a encore pu décider si la base qui reste dans les eaux-mères du dichlorhydrate d'hydrochloroconquinine, et qui se combine avec les acides iodhydrique et cyanhydrique en donnant des sels peu solubles, est bien la conquinine inaltérée.

---

(1) *Berichte*, 20, p. 2510.

FILATURE — TEXTILES

Sur la constitution chimique et le titrage de la soie

Par **M. F. W. Richardson**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mai, 1893).

I. CONSTITUTION DE LA SOIE

Au début de son mémoire, M. Richardson a exposé quelques principes de sériculture sur lesquels nous n'insisterons pas.

Nous rappellerons simplement que le produit secrété par le *Bombyx Mori* provient de deux glandes situées près de la tête. Cette secrétion liquide se coagule rapidement à l'air et, comme elle s'écoule par deux orifices distincts, elle est formée en réalité de deux fils soudés l'un à l'autre par une sorte de vernis connu sous les noms de *glu de soie*, *gomme de soie*, ou simplement *séricine*.

Au point de vue de la constitution même de la soie, il n'est pas sans intérêt d'examiner la composition des feuilles de mûrier dont l'animal se nourrit. Voici, d'après Peligot, quelques résultats d'analyses qui ont porté simultanément sur les feuilles de mûrier sèches, les vers-à-soie desséchés, et les produits d'excrétion :

	Feuilles	Vers	Sécrétions
Carbone	43,73	48.10	42,00
Hydrogène	5,91	7,00	5,75
Azote	3,32	9,60	2.31
Oxygène	35,44	26,30	36,14
Matières minérales	11,60	9,00	13,80
	100,00	100,00	100,00

La partie minérale des feuilles de mûrier consiste principalement en phosphates de potasse, de chaux et de magnésie, avec 5 à 20 p. 100 de silice. Les vers semblent assimiler particulièrement les phosphates de potasse et de magnésie, tandis que la silice et la chaux se retrouvent presque intégralement dans les produits excrétés. Cependant, M. Richardson a trouvé jusqu'à 10 p. 100 d'acide phosphorique dans les cendres de certaines soies. La majeure partie des matières minérales ne sont, du reste, qu'adhérentes à la fibre et, après avoir éliminé la séricine par un savonnage prolongé à l'ébullition, l'auteur n'a plus trouvé que 0.6 p. 100 de matières minérales dans la fibre.

Les analyses que l'on a données de la fibre de la soie sont assez contradictoires. Celles de Mulder sont inexactes en ce qui concerne les proportions relatives de séricine et de fibroïne. Il admet que la fibre contient 54 p. 100 de fibroïne, ce qui est certainement au-dessous de la vérité.

M. Paul Francézon élimine la séricine par un savonnage prolongé à l'ébullition, puis par un lavage à l'eau et à l'acide acétique dilué. En chiffres ronds, M. Francézon a obtenu par ce procédé 75 p. 100 de fibroïne et 25 p. 100 de séricine. Les teinturiers s'accordent à considérer ces chiffres comme très-voisins de la vérité.

La partie soluble de la soie est la *séricine*, la partie insoluble est la *fibroïne*. L'analyse de ces deux substances a donné les résultats suivants :

	Séricine	Fibroïne
Carbone	42,60	48,80
Hydrogène	5,90	6,23
Azote	16,50	19,00
Oxygène	35,00	25,00
	100,00	99,03

L'excès d'oxygène que l'on remarque dans la séricine est probablement dû à une oxyda-

tion plus grande à la surface de la fibre. On suppose que la transformation de la fibroïne en séricine s'opère par assimilation d'eau et d'oxygène.

$$C^{15}H^{23}Az^{5}O^{6} + H^{2}O + O = C^{15}H^{25}Az^{5}O^{8}$$

Leo Vignon, dans son intéressant travail sur la soie, montre que la synthèse de la fibroïne découle nécessairement de la synthèse des matières albuminoïdes. Bien que ce dernier problème ne soit pas encore résolu, il y a tout lieu d'espérer qu'il le sera dans un temps assez rapproché, si l'on considère les travaux déjà remarquables que nous devons à Cramer et à Schützenberger.

Cramer, en traitant la gomme de soie par l'acide sulfurique dilué, a obtenu 5 p. 100 de tyrosine (acide oxyphényl-α-amidopropionique).

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH^{2}-CH\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ AzH^{2}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

et 10 p. 100 d'une substance qu'il a appelée *sérine* ou acide *amido-glycérique*.

$$C^{2}H^{4}O\left\langle\begin{matrix}CO\ OH\\ AzH^{2}\end{matrix}\right.$$

L'alanine, ou acide amidopropionique, diffère de la *sérine* de Cramer par un atome d'oxygène en moins.

Sérine..	$C^{3}H^{7}AzO^{3}$
Alanine........ . .	$C^{3}H^{7}AzO^{2}$

Par l'action de l'acide nitreux, l'alanine donne de l'acide lactique et, dans les mêmes conditions, la sérine donne de l'acide glycérique.

$$\underbrace{C^{2}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ AzH^{2}\end{matrix}\right.}_{\text{Alanine}} \qquad \underbrace{C^{2}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide lactique}} \qquad \underbrace{C^{2}H^{3}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ AzH\\ OH\end{matrix}\right.}_{\text{Sérine}} \qquad \underbrace{C^{2}H^{3}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\ (OH)^{2}\end{matrix}\right.}_{\text{Acide glycérique}}$$

Par conséquent, la sérine pourrait être de l'acide monoamidoglycérique.

Th. Weyl (*Berichte*, XXI, 1407-1529), en faisant bouillir au réfrigérant à reflux de la soie dégommée avec de l'acide sulfurique dilué pendant dix-huit heures, a obtenu :

Tyrosine..	5,2 p. 100
Alanine........................	15,0 »
Glycocol (acide amido-acétique)	7.5 »
	27,7 »

On trouvera dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1875 à 1888) l'exposé des recherches de Schützenberger sur la constitution de la soie.

MM. Schützenberger et Bourgeois ont analysé la fibroïne préparée par Francézon, et sont arrivés à la formule $C^{74}H^{107}Az^{24}O^{25}$. Traitée par l'eau et l'hydrate de baryte à l'ébullition, cette fibroïne a donné la réaction suivante :

$$C^{74}H^{107}Az^{24}O^{24} + 24H^{2}O = \underbrace{5C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Acide oxalique}} + \underbrace{CO^{3}H^{2}}_{\text{Acide carbonique}}$$

$$+ \underbrace{5C^{2}H^{4}O^{2} + 3AzH^{3}}_{\text{Acide acétique}} + \underbrace{C^{28}H^{141}Az^{24}O^{43}}_{\text{Mélange amidé}}$$

Le mélange amidé à lui-même fourni :

$$C^{68}H^{141}Az^{24}O^{43} = \underbrace{C^{9}H^{11}AzO^{3}}_{\text{Tyrosine}} + \underbrace{7C^{2}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Glycocol}}$$

$$+ \underbrace{7C^{3}H^{2}Az^{2}}_{\text{Alanine}} + \underbrace{2C^{4}H^{9}AzO^{2}}_{\text{Ac. Amido-butyrique}} + \underbrace{4C^{4}H^{7}AzO^{3}}_{\text{Acide amidé de la série acrylique}}$$

Un peu plus tard, M. P. Richard a démontré l'existence du groupe amidogène dans la soie, en diazotant la fibre au moyen d'une solution de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique ; après 24 heures de contact, la soie avait pris une coloration jaune pâle caractéristique. Après lavage, elle a pu être teinte en différentes couleurs par immersion dans des dissolutions alcalines de phénols (phénol, résorcine, pyrogallol, naphtols α et β).

Nous allons maintenant passer en revue les résultats obtenus par M. Richardson.

L'auteur a cherché tout dabord, selon son expression, à « démêler les molécules complexes de la soie » par immersion prolongée dans l'acide sulfurique pur et froid. Dans ces conditions, on ne constate aucune carbonisation, et la fibre se dissout simplement. Après avoir dilué la solution et fait bouillir quelque temps, l'acide sulfurique a été neutralisé par un lait de chaux, et le liquide filtré a été évaporé à sec. M. Richardson a obtenu de cette manière environ 15 p. 100 de glycocol, de leucine et de tyrosine avec 85 p. 100 d'une substance ayant la couleur et l'aspect de la glu, facilement soluble dans l'eau, mais absolument insoluble dans l'alcool. Cette substance ressemble de tous points au mélange amidé de Schutzenberger et Bourgeois.

L'auteur a traité ensuite un échantillon de soie de Tussah dont les fibres avaient de 0,022 mm. à 0,045 mm de diamètre. La soie a été dégommée par digestion pendant une demi-heure dans une solution de soude caustique à 2 p. 100 ; la fibroïne ainsi purifiée a été lavée avec soin et séchée.

Plusieurs portions de cette fibroïne de Tussah ont été traitées par la potasse alcoolique (1/2 normale) au réfrigérant ascendant ; l'alcool a été finalement distillé et titré pour ammoniaque ; quant au résidu, il a été repris par l'alcool absolu, filtré et lavé à l'alcool ; le résidu insoluble a été lavé sur filtre avec de l'eau, et les eaux de lavages ont été titrées pour carbonate de potasse, en faisant usage du méthyl-orange comme indicateur.

Le liquide alcoolique filtré a été titré par l'acide sulfurique normal et la phénolphtaleïne ; l'auteur a employé l'acide sulfurique de préférence à l'acide chlorhydrique, le chlorure de potassium étant beaucoup plus soluble que le sulfate dans l'alcool.

Le liquide neutralisé a été séparé de l'excès de sulfate de potasse par filtration, et la liqueur filtrée a été évaporée à sec à 115°, puis le résidu a été repris de nouveau par l'alcool absolu et concentré au bain-marie.

Le sel de potassium ainsi obtenu a été séché avec soin et analysé. Il avait la composition suivante :

Carbone	37,08
Hydrogène	4,96
Azote	9,47
Oxygène	25,27
Potassium	23,30
	100,08

En supposant que les éléments organiques de ce sel forment un radical monovalent (R'), la composition de ce radical sera :

Carbone	48,38
Hydrogène	6,45
Azote	12,35
Oxygène	32,20
	99,38

Il est à noter que la proportion d'azote est un peu faible, mais l'auteur met hors de doute l'exactitude de ses résultats.

Le « sel de soie » préparé de cette façon est facilement soluble dans l'alcool absolu et dans l'eau.

La potasse alcoolique n'a dissous que 42 p. 100 de la fibroïne de Tussah ; le reste était constitué par une masse gommeuse qui n'a pu être débarrassée d'alcali qu'après quinze jours de lavage. L'alcool distillé après saponification contenait une proportion d'ammoniaque représentant 0,44 p. 100 d'amidogène (AzH^2). Comme les groupes amidés des acides amidés ne sont pas transformés en ammoniaque par l'action des alcalis, l'ammoniaque mise en liberté dans le cas actuel provient probablement d'une amide de la forme $M'COAzH^2$.

La formule du sel de soie de Tussah serait, d'après le calcul, $K^8C^{42}H^{66}Az^9O^{21}$, ou, sous une forme plus simple mais moins exacte $K(C^5H^8AzO^3)$.

En supposant le radical monovalent, son poids moléculaire est approximativement 129 et, dans la formule simplifiée, 130.

Dans les acides amidés normaux, les groupes carboxylés et amidés sont en nombres égaux ; dans le sel de soie en question, les mêmes conditions existent puisqu'un atome d'hydrogène du groupe carboxylé est simplement remplacé par un atome de potassium. Nous sommes donc tentés de lui donner la formule :

$$C^4H^6O \left\langle \begin{matrix} CO.OK \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

et alors la formule complète serait $(C^{35}H^{47}O^3)(AzH^2)^9(CO.OH)(CO.OK)^8$ laissant ainsi un groupe carboxylé non saponifié.

L'auteur donne du reste cette formule comme purement suggestive.

M. Richardson a entrepris de nouvelles expériences sur une soie de *Bombyx Mori* de bonne qualité. En répétant les mêmes traitements, il a réussi cette fois à transformer 86 p. 100 de la fibroïne en sel de potassium complètement soluble dans l'eau et l'alcool absolu. L'alcool distillé contenait une proportion d'ammoniaque représentant 2,08 p. 100 d'amidogène. Schützenberger avait trouvé 3 p. 100 d'ammoniaque en opérant la saponification par l'hydrate de baryte. Ces résultats semblent démontrer l'existence dans la fibroïne d'une amide acide ; nous savons en effet que les amides acides, l'acétamide par exemple, donnent par saponification, de l'ammoniaque et l'acide correspondant :

$$\underbrace{C^2H^8OAzH^2}_{\text{Acétamide}} + H^2O = \underbrace{CA^3CO.OH}_{\text{Acide acétique}} + AzH^3$$

Le sel de soie a donné, en acide acétique, 8 p. 100 du poids de fibroïne qu'il contenait ; c'est précisément la proportion d'acide nécessaire pour donner de l'acétamide avec l'amidogène.

En calculant l'amidogène comme acétamide, nous trouvons ainsi que la saponification a donné 7,67 p. 100 d'acétamide.

La fibroïne a donné :

(Formule empirique : $C^{60}H^{94}Az^{18}O^{25}$)

Carbone	48,00
Hydrogène	6,30
Azote	19,00
Oxygène	26,70
	100,00

et le sel de potassium :

(Formule empirique : $K^3C^{18}H^{27}Az^5O^8$)

Carbone	37,80
Hydrogène	4,96
Azote	13.00
Oxygène	23,04
Potassium	21.20
	100,00

Le radical $\frac{R}{3} = 147$ (poids moléculaire)

Dans le sel de potasse, ce poids moléculaire est 145, et nous pouvons donner à ce sel la formule brute :

$C^{14}H^{16}(CO.OK)^3\ CO.\ OH)\ (Az^2H\ )^5$. Dans ce cas, il n'y aurait que quatre groupes carboxyles pour cinq groupes amidés. Comme l'un des groupes carboxyles est encore libre, on peut supposer qu'il puisse être saponifié et, en effet, il l'a été.

En concluant, M. Richardson estime que ce mode de dédoublement de la soie en ses composants amidés et carboxylés au moyen de la potasse alcoolique constitue une méthode beaucoup plus simple pour arriver à la connaissance intime de la constitution chimique de ce produit. Il est probable que la soie est plutôt un anhydride amidé qu'un acide amidé, et cette théorie est confirmée par le fait que la soie n'abandonne rien à l'anhydride acétique bouillant.

En représentant par x un résidu hydrocarboné, M. Richardson donne à la fibroïne la formule

$$x\left\langle\begin{matrix}AzH-CO\\CO-AzH\end{matrix}\right\rangle x$$

L'équation qui représente la décomposition de ce produit sous l'influence de la potasse serait :

$$x\left\langle\begin{matrix}AzH-CO\\CO-AzH\end{matrix}\right\rangle x + 2K(OH) = 2x\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\CO-OK\end{matrix}\right.$$

II. Titrage de la Soie

Parmi les nombreuses méthodes plus ou moins fantaisistes qui ont été proposées pour le titrage de la soie en fabrique, je puis citer celle de A. Lidow (*Berichte* XVII, 225).

D'après cet auteur, l'acide oxalique fondu pourrait être employée pour séparer la soie de

la laine et du coton qu'il n'attaque point, tandis qu'il dissout la soie. Un autre chimiste a suggéré l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré qui, d'après lui, dissout la soie sans altérer la cellulose. La seule critique que je ferai de cette méthode repose sur une expérience que j'ai faite au moyen d'une pièce de coton de très bonne qualité ; par immersion dans l'acide chlorhydrique concentré, l'échantillon a perdu 28 p. 100 de son poids.

La question complète du titrage de la soie, de la laine et du coton est beaucoup plus complexe que certains analystes semblent le supposer. Il est pratiquement impossible de trouver un réactif susceptible de dissoudre l'une de ces substances sans altérer les autres.

Le docteur C. Otto Weber a montré récemment (*The Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, 28 février 1893) que les solutions alcalines bouillantes ont une action considérable sur la cellulose ; elles déterminent la formation d'oxycellulose, ou plutôt d'un grand nombre d'oxycelluloses. J'ai appris que, sur le continent, certains chimistes analysent la peluche de soie en la faisant bouillir avec 2 p. 100 de soude caustique. Cette méthode exige une ébullition prolongée ; enfin, lorsque j'aurai dit que le coton purifié perd 2 p. 100 de cellulose lorsqu'on le fait bouillir pendant une demi-heure avec de la soude caustique à 2 p. 100, on comprendra que ce procédé doit être absolument abandonné. Le coton perd jusqu'à 12 p. 100 de son poids, lorsqu'on le fait bouillir pendant une demi-heure avec de la soude caustique à 12 p. 100.

On recommande aujourd'hui d'une façon toute particulière le réactif suivant : On dissout 16 grammes de sulfate de cuivre dans 140 à 160 cc. d'eau ; on ajoute 8 à 10 grammes de glycérine pure, et l'on verse goutte à goutte une solution de soude caustique jusqu'à ce que le précipité primitivement formé se redissolve ; il faut avoir soin d'éviter un excès d'alcali. Il paraît que cette solution est sans action sur le coton et la laine, tandis qu'elle dissout aisément la soie. En réalité, le coton purifié chauffé avec la solution cupro-sodique pendant 20 minutes — c'est-à-dire pendant le temps nécessaire à la dissolution de la peluche de soie — perd de 1 à 1,5 °/₀ de son poids ; de plus, il devient friable et pulvérulent. Enfin, les laines de fabrique soumises au même traitement, perdent de 9 à 16 °/₀ de leur poids ; ce réactif doit donc être absolument abandonné toutes les fois qu'il s'agit d'analyser les tissus laine et soie.

Un autre réactif, recommandé par Elsner, se prépare de la façon suivante : on mélange 1,000 grammes de chlorure de zinc, 40 grammes d'oxyde de zinc et 850 cc. d'eau. On chauffe le tout jusqu'à dissolution complète ; la solution froide doit avoir une densité de 1,72. Pour avoir des résultats à peu près passables, je crois qu'il est nécessaire d'avoir une dissolution suffisamment basique et très concentrée.

Les échantillons soumis à l'analyse sont plongés à deux ou trois reprises dans la solution bouillante de chlorure de zinc, la durée totale de l'immersion ne devant pas dépasser une minute.

Dans ces conditions, les pertes de poids sont les suivantes :

Coton purifié.... .	0,45 à 0,60 p. 100
Laine purifiée......	1,5 - 2,0 »

Ce réactif est donc acceptable pour séparer la soie même d'avec la laine.

Les échantillons soumis à ce traitement sont ensuite chauffés avec de l'acide chlorhydrique à 1 °/₀, jusqu'à ce que tout le zinc soit éliminé.

On a déjà parlé de l'oxyde de nickel ammoniacal comme pouvant servir à la séparation de la soie, mais jusqu'ici, on n'a donné aucune indication sur la manière de préparer ce réactif.

Après un grand nombre d'essais plus ou moins infructueux, j'ai trouvé une méthode de préparation qui donne d'excellents résultats :

On dissout 25 grammes de sulfate de nickel cristallisé dans 500 cc. d'eau ; le nickel est ensuite précipité à l'état d'oxyde par la soude caustique ; l'hydrate est lavé à fond avec de l'eau pure, puis on le fait passer dans une fiole de 250 cc. avec 125 cc. d'eau. On complète le volume avec de l'ammoniaque de densité 0,880 et on agite. La soie se dissout rapidement dans ce réactif même à froid, ce qui constitue un immense avantage sur les autres méthodes. La dissolution complète exige à peine 2 minutes et, dans ces conditions, les pertes en poids des autres substances sont les suivantes :

Coton purifié..	0,45 p. 100
Laine purifiée............	0,33 »

Pour dissoudre les peluches de soie, l'opération exige 10 minutes et l'on doit faire usage d'un réfrigérant à reflux ; dans ces conditions, le coton perd 0,8 °/₀ de son poids.

Pour l'analyse des peluches, je recommande plus spécialement l'emploi du chlorure basique de zinc de densité 1,72. Mais lorsque l'échantillon contient une proportion notable de laine, la meilleure méthode consiste à le plonger pendant une à deux minutes dans une solution froide d'oxyde de nickel ammoniacal, préparée comme je l'ai indiqué.

Voici des résultats comparatifs obtenus par les trois méthodes sur un même échantillon de peluche dans lequel la proportion de soie excédait légèrement celle de coton :

	MÉTHODE AU NICKEL	MÉTHODE AU CUIVRE	MÉTHODE AU ZINC
Humidité, teinture, etc.	11,34	10,04	11,00
Soie	45,60	47,06	45,00
Coton	43,06	42,90	44,00
	100,00	100,00	100,00

Le dosage de l'humidité, de la teinture, etc., ne comporte aucune méthode absolue; l'analyste se guidera sur la nature des mordants et des matières colorantes contenues dans l'échantillon, et réglera dans chaque cas particulier la nature et la quantité des dissolvants dont il doit faire usage. En général, il est bon de faire bouillir la substance pendant 10 minutes avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0 ; dans ces conditions, le coton perd 0,4 0/0 de son poids. L'acide chlorhydrique à 3 0/0 a une action beaucoup trop prononcée sur le coton et la laine, pour que son emploi puisse être recommandé.

La majeure partie des mordants métalliques n'est pas éliminée par cette méthode ; on doit donc la doser comme cendre et la retrancher des autres résultats.

Il est également avantageux de faire bouillir les soies teintes avec de l'alcool méthylique, et finalement avec de l'éther, pour éliminer certaines matières colorantes et diverses substances oléagineuses.

Voici les résultats obtenus sur un tissu laine et soie qui avait subi ces traitements préalables :

	Méthode au nickel	Méthode au zinc
Soie	25,4	27,0
Laine	74,6	73,0
	100,0	100,0

Le résultat obtenu par la méthode au nickel est certainement le plus exact ; dans l'autre procédé, le chlorure de zinc a sans nul doute agi d'une façon excessive sur la laine.

Après avoir dissous la soie au moyen de la solution froide de nickel ammoniacal, l'échantillon est mis à digérer pendant 2 à 3 minutes avec une solution bouillante d'acide chlorhydrique à 1 0/0 ; puis il est lavé, séché et pesé. On sépare la laine du coton, en faisant bouillir l'échantillon pendant sept minutes environ avec une solution de soude caustique à 2 0/0 ; le coton est alors lavé, séché et pesé.

La supériorité incontestable de la méthode au nickel sur les autres méthodes est mise en évidence par les résultats suivants :

	ÉCHANTILLON PRÉPARÉ	MÉTHODE AU NICKEL	MÉTHODE AU ZINC	MÉTHODE AU CUIVRE
Soie	5,84	5,92	5,52	18,80
Laine	76,31	76,58	80,08	64,05
Coton	17,85	17,50	14,40	17,15
	100,00	100,00	100.00	100,00

On voit que les seuls résultats vraiment concordants ont été obtenus par la méthode au nickel. Avec la méthode au zinc, la laine est de 3,5 0/0 trop forte et le coton de 3,5 0/0 trop faible, tandis qu'avec la méthode au cuivre, la soie est de 3 0/0 trop forte et la laine de 12 0/0 trop faible. Je crois que ces résultats parlent assez par eux-mêmes, et méritent d'être pris en considération par tous ceux qu'intéresse l'analyse des soies.

Tous ces réactifs basiques ont pour effet de dissocier l'anhydride amidé qui constitue la soie, et de former des composés solubles qui sont des amides métalliques. Marc Merle.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 19 mars. — M. le Président annonce qu'en raison des fêtes de Pâques, la séance du lundi 26 mars sera remise au mardi 27.

— M. Loewy rappelle à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. le général Favé.

— Sur un appareil relatif à la question de la marche horizontale de l'homme, par M. Resal.

Cet appareil qui n'est qu'un petit joujou, se compose d'un mouvement d'horlogerie contenu dans une boîte rectangulaire, à pendule et à ancre ; l'arbre horizontal de l'ancre parte une came qui détermine un mouvement alternatif et intermittent d'une tige métallique verticale, guidée en conséquence et traversant le couvercle dont la face supérieure est une sorte de sol artificiel. L'extrémité supérieure de la tige taillée en pivot supporte le centre de gravité d'une figurine qui représente une danseuse. Chacune des jambes est rigide et articulée au torse, vers les reins, par des anneaux qui jouent à peu près le rôle d'une rotule. Lorsque la tige s'élève, les jambes se déplacent, pèsent sur le sol en raison de leur poids, d'où un frottement déterminant un mouvement giratoire du corps entier, avec un mouvement relatif des jambes. Quand la tige s'abaisse, un fait analogue se produit, mais le frottement résulte du poids total reporté sur les appuis des pieds.

— Des chylifères du rat et de l'absorption intestinale, par M. Rouvier.

Il résulte des faits observés sur une portion d'intestin d'un rat nourri pendant quelques jours avec des noix et et de l'eau, après avoir subi un jeûne de deux jours, que l'huile passe par les cellules épitheliales cylindriques et uniquement par celles-ci, il n'y en a jamais dans les cellules calicyformes, et les cellules lymphatiques migratives chez le rat n'arrivent jamais à la surface. L'huile n'existe pas dans l'intérieur des chylifères à l'état granuleux, mais sous forme d'huile en masse. Or, il faut pour former du chyle, que cette huile soit émulsionnée à nouveau. Le corps émulsif serait la lymphe.

M. E. Ithier adresse un mémoire sur la direction des ballons.

— Observations des planètes 1894. AX Wolf, AY Wolf, AZ Courty, BA Charlois, faites à l'observatoire de Toulouse (équatorial Brunner), par M. E. Cosserat.

— Observations des nouvelles planètes BB (Charlois, Nice 8 mars) et AX (Heidelberg 1er mars) faites à l'équatorial coudé de l'observatoire de Lyon, par M. G. Le Cadet.

— Sur les variations de l'effet Peltier produites par l'aimantation. Note de M. L. Houllevigue.

— Nouvelle méthode pour étudier la convection électrique dans le gaz. Note de M. Piltchikoff.

— Application de la méthode vectorielle aux appareils à champ tournant asynchrones. Note de M. A. Blondel.

— Sur un nouvel appareil dit : « Monochromatoscope », par M. Maurice de Thierry.

— Sur la loi générale de solubilité des corps normaux. Note de M. Le Chatelier.

— Sur le poids moléculaire du perchlorure de fer. Note de M. P.-Th. Muller.

Dans l'alcool et l'éther bouillants, la molécule de perchloruro de fer répond à la formule $FeCl^3$; l'allure de ce corps est comparable à celle de l'acide acétique, dont la vapeur, à 130°, par exemple, renferme un grand nombre de molécules doubles, et qui néanmoins, à 0°, au sein de l'eau, possède une molécule simple.

— Sur un nouveau compteur densivolumétrique à liquides. Note de M. L. Bedout.

— Sur la composition et la chaleur de formation de l'hydrate de protoxyde d'azote. Note de M. Villard.

Du protoxyde d'azote mis en contact avec de l'eau dans un tube scellé et contenant un peu de mercure pour faciliter l'agitation, se combine à l'eau pour former un hydrate susceptible de dégager plus de 200 fois son volume de protoxyde d'azote.

— Sur les hypophosphates de Thallium. Note de M. Joly.

L'hypophosphate dithalleux s'obtient, soit par double décomposition entre l'hypophosphate de baryte et le sulfate de thallium, ou par neutralisation de l'acide hypophosphorique par le carbonate thallium, en présence du *méthyl-orange*. Ce sel est beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud, et sa dissolution convenablement concentrée laisse déposer des cristaux incolores transparents très réfringents, clinorhombiques et anhydres; chauffé un peu au-dessous de 200°, il donne un phosphite; au-dessus de 200°, il donne de l'hydrogène phosphoré. La décomposition de l'hypophosphate dithalleux est en somme analogue à celle que l'on obtient avec les sels alcalins. L'hypophosphate tétrathalleux s'obtient en mélangeant des solutions bouillantes de sulfate de thallium et d'hypophosphate disodique. Par refroidissement, la liqueur donne de petites aiguilles fines et soyeuses et incolores. Ces cristaux sont anhydres et correspondent à la formule $P^2O^6Tl^4$. Soumis à l'action de la chaleur, ce sel fond brusquement vers 250°, sans éprouver de perte, et la masse fondue noire contient des globules de thallium métallique fondu en suspension dans un métaphosphate $P^2O^6Tl^4 = 2PO^3Tl + 2Tl$.

L'hypophosphate tétrathalleux devient bleu indigo à la lumière.

— Sur la distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts. Note de M. P. Osmond.

Dans cette note, l'auteur fait remarquer un certain nombre de points de contact existant entre ses recherches, et celles que vient de publier M. Hartmann sur la distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts.

— Sur l'acide β-dibromopropionique (acide 3.-dibromoproponoïque). Note de M. Thomas Mamert.

Cet acide correspond à la formule $CHBr^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. Il s'obtient par l'action de l'acide bromhydri-

que fumant à 100° en tubes scellés sur l'acide 3-bromoproponoïque (β-bromoacrylique) fusible à 115°.

Cet acide fond à 71° (non corrigé). Par l'action de la potasse alcoolique, il régénère l'acide β-bromoacrylique fondant à 115. Il cristallise dans le système orthorhombique.

— De l'influence du mode de répartition des engrais sur leur utilisation par les plantes. Note de M. A. Prunet.

La répartition de l'engrais dans le sol a une influence marquée sur son utilisation par les plantes. Suivant qu'il est mélangé plus intimement avec le sol, et qu'il est en contact ou non avec les racines, son action est plus ou moins efficace. Cela est vrai surtout pour les engrais immobiles qui sont fixés par le pouvoir absorbant du sol ; tels sont les phosphates et les engrais potassiques.

De plus, on n'aura pas à craindre un épuisement du sol par la surproduction qui accompagne la localisation de l'engrais, si cet engrais est choisi de façon à réparer les pertes du sol, et non à mettre simplemenent en œuvre ses réserves en principes fertilisants.

— Nouvelles recherches sur la pathogénie du diabète pancréatique. Note de M. Kauffmann.

1°) Chez les chiens diabétiques comme chez les chiens normaux, la suppression de la fonction du foie est constamment suivie d'une diminution de la proportion du sucre du sang. 2°) Dans les cas d'hyperglycémie et de glycosurie pancréatiques, la consommation du glucose dans les tissus se fait sensiblement avec la même activité que dans le cas de glycémie normale. 3°) L'hyperglycémie pancréatique reconnait toujours pour cause une hypersécrétion glycosique du foie, et non un arrêt ou un ralentissement de la destruction du sucre dans les tissus. 4°) L'accroissement rapide de la proportion de sucre dans le sang de la circulation générale peu de temps après le rétablissement de la circulation dans le foie, est une preuve nouvelle de l'importance de cet organe dans la glycogénie et dans la fonction glycémique.

— Les nerfs glyco-secréteurs. Note de MM. Morat et Dufourt.

— Sur les sacs anaux des ophidiens. Note de M. Portier.

— Anatomie du système trachéen des larves d'Hyménoptères. Note de M. Bordas.

— Sur la dégénérescence des produits génitaux chez les Polyclinidés. Note de M. Caullery.

— Maladies bacillaires de divers végétaux. Note de MM. Prillieux et Delacroix.

Un certain nombre de végétaux tels que la pomme de terre de grande culture, le Pelargonium, la Clématite à grandes fleurs, les *Begonia Rex* et *ricinifolia*, le *Gloxinia*, etc. sont attaqués par un bacille spécial, le *Bacillus caulivorus*, qui envahit la tige, le pétiole des feuilles, le pédoncule des feuilles. D'autres plantes telles que le Cyclamen persicum, le tabac, la tomate, le glaieul, la vigne, les pommes de différentes variétés, sont aussi infectées par d'autres bacilles différents du *Bacillus caulivorus* ; et les maladies bacillaires semblent beaucoup plus répandues chez les végétaux qu'on ne le pensait il y a quelques années.

— Sur les Pterophyllum. Note de M. B. Renault.

— Sur les gabbros et les amphibolites du massif de Belledonne, par MM. L. Duparc et Delebecque.

— Les zones tectoniques des Alpes de Suisse et de Savoie. Note de M. Emile Haug.

— Recherches sur les épanchements boueux. Note M. Stanislas Meunier.

Les épanchements boueux occasionnent des transports de roches, de pierrailles, à des distances très grandes, et qui font supposer l'intervention glaciaire, et font considérer les blocs charriés ainsi comme des blocs erratiques. Cependant, un criterium qui peut permettre de reconnaitre si les phénomènes de transport sont dus à des glaciers, des cours d'eau ou à des épanchements boueux, est constitué par ce fait que les épanchements boueux ne produisent aucun affouillement du sol dans la partie inférieure de leur cours, tandis que les glaciers et les cours d'eau creusent le sol en formant un lit plus ou moins profond.

— M. Gabriel Faurie adresse une réclamation au sujet de la récente note de M. Hartmann sur les déformations des métaux soumis à des efforts.

— M. Bloch adresse une Note sur le maximum d'hydratation des principales matières amylacées utilisées dans l'industrie, et la détermination de leur teneur en eau.

— M. Léopold Hugo adresse une note sur une expression dépendant de la philosophie des mathématiques.

Séance du 27 Mars. — Etude des acétylures cristallisés de baryum et de strontium. Note de M. H. Moissan.

Le baryum et le strontium s'unissent à la température du four électrique au carbone, pour donner des acétylures cristallisés. Pour cela, on chauffe un mélange de baryte ou de strontiane avec du charbon de sucre. Le carbure de baryum est le plus fusible des carbures alcalino-terreux. Sa densité est 3,75, celle du carbure de strontium est 3,19. Ces carbures se décomposent en présence de l'eau ; les hydracides réagissent énergiquement sur eux ; il en est de même de l'oxygène. Le soufre et le sélenium les décomposent avec incandescence, phénomène qui se produit aussi avec les hydracides et les halogènes. L'azote est sans action, le phosphore réagit très vivement, au rouge sombre, l'arsenic produit une réaction moins vive que le phosphore ; le bore et le silicium ne réagissent pas à 1000°.

— Inscription électrique des mouvements des valvules sigmoïdes déterminant l'ouverture et l'occlusion de l'orifice aortique ; par M. Chauveau.

— Sur deux méthylcyanocamphres isomères. Note de MM. Haller et Minguin.

Le méthylcyanocamphre, qui n'avait été obtenu jusqu'à présent qu'à l'état liquide, est constitué par un mélange de deux composés isomères, dont l'un est cristallisé, et que l'on isole en refroidissant le méthylcyanocamphre à 0°. Ce corps fond à 63°, son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 150°\,8$; il est soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'eau et les alcalis. L'acide chlorhydrique le décompose en chlorure de méthyle et camphre cyané, soluble dans la potasse. Traité par le brome, il donne du

bromure de méthyle et du camphre cyanobromé ; avec la potasse alcoolique, il produit l'acide hydroxcyamphocarbonique, c'est le méthylcyanocamphre β, il répond à la formule de constitution :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C-CAz\\ \|\\ COCH^3\end{array}\right.$$

L'huile séparée des cristaux contient encore du dérivé β que l'on élimine par l'acide chlorhydrique, qui décompose ce dernier sans atteindre l'autre. Ce composé huileux est le méthylcyanocamphre α, son pouvoir rotatoire est $(\alpha)_D = + 90°,1$ il laisse parfois déposer des cristaux fusibles à 45°. L'acide chlorhydrique est sans action à froid sur ce composé. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il donne de l'acide méthylhydroxycamphocarbonique, homologue supérieur de l'acide hydroxycamphocarbonique. Cet acide fond à 175° ; son pouvoir rotatoire est $(\alpha)_D = + 26°,31$. Dans le camphre cyané méthylé α, le groupe CH^3 est soudé à un atome de carbone comme le prouvent ses réactions, tandis que le composé β se comporte comme certains éthers mixtes de phénols.

— M. le Ministre du Commerce, de l'Industrie et des colonies invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour la chaire d'Agriculture actuellement vacante au Conservatoire des Arts et Métiers.

— M. Le Gall commandant le paquebot le *Sénégal*, des Messageries Maritimes, rend compte des effets obtenus par le filage à l'eau de savon, pendant un coup de vent. Pour cet essai, on a employé trois kilogs de savon dissous dans 70 litres d'eau, on a versé cette solution de manière à produire un écoulement peu rapide ; il s'est produit une zone d'environ 10 mètres de largeur dans laquelle les lames s'arrêtaient et se brisaient sans pouvoir embarquer à bord.

— Occultation de l'*Epi de la Vierge*, le 22 mars 1894, observée à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour Ouest), par M. G. Bigourdan.

— Observations de la planète BC, faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest) par M. Bigourdan.

— Observations photographiques de planètes faites à l'observatoire d'Alger ; par MM. Rambaud et Sy.

— Sur le développement approché de la fonction pertubatrice dans le cas des inégalités d'ordre élevé. Application à Mercure et à Junon. Note de M. Maurice Hamy.

— Sur un corollaire du théorème de Catalan. Note de M. Maurice Moureaux.

— Résultats obtenus par de nouvelles dispositions propres à atténuer les vibrations des navires, par M. Auguste Normand.

— Sur la force électromotrice minima nécessaire à l'électrolyse des électrolytes. Note de M. Max. Le Blanc.

Cette note a pour but de réfuter certains commentaires de M. Berthelot au sujet d'une communication de M. Le Blanc. Des données expérimentales tirées de recherches faites sur l'électrolyse des sels de potassium, du sulfate de magnésium et de l'acétate de sodium, ce dernier sel et le nitrate de potassium ayant donné des nombres inférieurs à ceux trouvés par MM. Leblanc et Nourrisson, M. Berthelot n'a pu tirer *des conclusions relatives à la polarisation des différents sels alcalins*. Cependant, dans ses commentaires de la note, ce chimiste dit : « J'ai établi, par expérience, que dans l'électrolyse d'un sel alcalin, dont l'acide et la base ne sont ni oxydés ni réduits pendant l'opération, la force électromotrice minimum susceptible de déterminer l'électrolyse, est sensiblement la somme de deux quantités équivalentes, l'une à la chaleur absorbée par la séparation de l'acide et de la base en solutions étendues, l'autre à la chaleur de décomposition en oxygène et hydrogène de l'eau qui dissout ces corps : il ne s'agit nullement ici d'une théorie sur la constitution des électrolytes, mais d'une *loi expérimentale, indépendante de toute hypothèse.* »

Les données thermochimiques concordent passablement avec l'équivalent thermique de l'énergie électrique. De cette loi, M. Berthelot déduit *maintenant* comme conséquence naturelle que, puisque les bases alcalines fortes possèdent la même chaleur de neutralisation, les sels alcalins doivent aussi se comporter comme les sels de potassium. Si la *loi expérimentale* que M. Berthelot pense avoir établie était exacte, il ne serait pas utile d'insister sur ce débat. Mais on peut démontrer que *cette loi n'existe pas*. Et, par le fait même, toutes les conséquences qui s'appuient sur elle s'écroulent.

M. Le Blanc a établi expérimentalement que la chaleur absorbée dans la séparation des sels en acides et bases ne tire pas son origine de l'énergie électrique. Des faits constatés, il conclut que si l'énergie électrique utilisée pour la décomposition était équivalente à la quantité de chaleur employée à décomposer l'eau et à scinder le $NaSO^4$ en NaHo et H^2SO^4, on devrait aussi s'attendre à ce que, à une dilution modérée, le minimum de polarisation reste constant, car les deux données thermiques restent alors constantes. Au lieu de cela, on observe une chute minimum de polarisation progressant avec la dilution. Dans l'électrolyse d'un sel sodique pur, les conditions sont analogues, car la base et l'acide prennent immédiatement naissance aux électrodes. Il y a donc là une nouvelle confirmation *du principe thermodynamique*, à savoir que la *tonalité thermique d'un phénomène chimique ne donne nullement la mesure du travail maximum qui peut être obtenu*. Il résulte aussi de ces considérations que la concordance approchée que M. Berthelot a trouvée, entre les données thermochimiques et l'équivalent calorifique de l'énergie électrique, est simplement *due au hasard*. L'expérience le démontre péremptoirement.

Pour mettre ses conclusions à l'abri de tout reproche, autant que possible, l'auteur établit une nouvelle série d'expériences permettant d'empêcher la formation de bulles gazeuses. Il a reconnu que, pour une force électromotrice un peu plus élevée que 1 volt 08, il y a décomposition de l'eau ; pour une force moindre, il y a formation d'eau. Les électrodes platinés inattaquables chimiquement possèdent la propriété de dissoudre les gaz mis en liberté dans l'électrolyse ; elles se mettent en

équilibre avec les gaz qui les enveloppent sous une certaine pression, et permettent une circulation sans obstacle entre les voies et les gaz. Comme ce processus est reversible, il doit être indépendant de la matière de l'électrode, pourvu que celle-ci permette une libre circulation entre les voies et les gaz; ou sinon, on pourrait réaliser un mouvement perpétuel. Dans ces conditions, la soude et l'acide sulfurique, ainsi que les autres bases et la plupart des acides, ont le minimum de polarisation à 1 volt 08; entre des points de platine, on a trouvé 1 volt 70. Les sels alcalins oxygénés doivent naturellement montrer aussi un minimum de polarisation beaucoup moindre; il se trouve également à 1 volt 08, mais il peut varier considérablement, car la valeur est dépendante des quantités de base et d'acide aux électrodes, de conditions qui s'expliquent facilement au moyen de la théorie de la dissociation électrolytique. Enfin, si les électrodes sont enveloppées d'hydrogène et d'oxygène à une pression moindre que la pression atmosphérique, la décomposition de l'eau a déjà lieu à une force électromotrice plus faible. Bien plus, si la pression des deux gaz est amenée vers 0°, il suffit, pour décomposer l'eau, d'employer une force electromotrice peu différente de zéro. Ce fait a eté déjà indiqué par Helmholtz. La chaleur de formation à volume constant est indépendante de la pression. Cet exemple montre encore combien il existe peu de rapport direct entre la tonalité thermique et l'énergie électrique.

— Remarques sur la note précédente, par M. Berthelot.

A propos de la précédente communication, M. Berthelot défend les conclusions qu'il a tirées de ses recherches, et s'inscrit en faux contre ce fait que la concordance entre les données thermochimiques et l'équivalence calorifique de l'énergie électrique est simplement due au hasard, et en outre, il n'admet pas que la chaleur absorbée dans la séparation des sels en acides et bases ne tire pas son origine de l'énergie électrique, car l'expérience de M. Le Blanc, faite en interposant un siphon rempli de sulfate de soude dissous et une dissolution de soude mise en contact avec l'électrode platine-hydrogène et une dissolution d'acide sulfurique mise en contact avec une électrode platine-oxygène donne comme minimum de polarisation égal à 1.92 tandis qu'il y a production simultanée d'hydrogène et d'oxygène. Or ce nombre 1.92 repond sensiblement à la force électromotrice indiquée par la loi contestée pour la réaction opérée dans un semblable système. Soit 2 volts 9.

En conséquence, l'origine de la chaleur absorbée dans la séparation des sels en acides et base, est donc chimique.

— Sur la solubilité mutuelle des sels. Note de M. H. Le Chatelier.

La détermination des courbes de solubilité des sels, ou ce qui revient au même, des courbes de fusibilité des mélanges salins comprend trois cas distincts :

1° Le cas où les deux sels se modifient ensemble en formant des melanges isomorphes de composition variable, ce cas a déjà été etudié ;

2° Le cas où les deux sels se solidifient isolément; leur étude a été l'objet d'une précédente communication ;

3° Le cas où les deux sels peuvent donner une combinaison définie; leur étude sera faite ultérieurement.

— Action de l'azote, du protoxyde et du bioxyde d'azote sur les ammoniums alcalins. Note de M. A. Joannis.

L'azote ne réagit pas sur les ammoniums alcalins. Le protoxyde d'azote réagit en donnant un azoture du à une réaction secondaire ; la réaction qui se passe peut être représentée par la formule:

$$Az^2O + Az^2H^6K^2 = AzH^2K + AzH^3 + KHO + Az^2$$

Lorsqu'on a soin d'éviter un excès de protoxyde, s'il y en a un excès, on a la réaction suivante :

$$3\,Az^2O + Az^2H^6K^2 = Az^3K + 3\,KOH + 3\,AzH^3 + 2Az^2$$

Le bioxyde d'azote donne lieu à la formation d'un hypoazotite.

— Du mode d'action du pancréas dans la régulation de la fonction glycoso-formatrice du foie. Nouveaux faits relatifs au mécanisme du diabète pancréatique. Note de M. Kaufmann.

— L'antisepsie physiologique. Note de M. A. Tripier.

Depuis une vingtaine d'années environ, les études bactériologiques ont révolutionné la Chirurgie et aussi un peu la Médecine ; grâce à des expériences précises, *in vitro*, et sur les animaux, les notions relatives aux intoxications organiques et à l'*antisepsie chimique* ont largement contribué aux progrès de la Thérapeutique.

Dans ce mouvement doctrinal, il est un côté de l'antisepsie, le côté *physiologique*, qui a été quelque peu sacrifié et sur lequel je voudrais appeler l'attention. La chose paraît d'autant plus utile, que la question se trouve plus écartée de l'ordre du jour ; qu'elle n'a jamais fait grand bruit ; que si elle s'est trouvée posée, cela n'a guère été qu'à l'occasion de faits isolés et incomplètement observés.

On ne sait si, dans cette voie, on remonterait aisément au delà de la tradition des nègres de nos colonies à serpents, prétendant que le meilleur remède, au début des accidents de morsures venimeuses, est l'ingestion aussi prompte que possible, d'une dose de rhum suffisante pour déterminer une complète ébriété. Cette pratique a été rapportée par des auteurs fort recommandables, qui admettaient qu'une copieuse ingestion d'alcool « apportait un obstacle relatif à l'absorption du poison ». Je ne sache pas qu'on soit allé plus loin dans la voie des explications d'ordre physiologique.

En 1856, dans une thèse *Sur le mode d'action des diurétiques*, l'auteur essaya, à l'occasion de *digitale*, une explication d'obstacle apporté à l'absorption par un mécanisme physiologique. Dans ses études sur les *substances toxiques et médicamenteuses*, Claude Bernard avait montré la digitale

poison musculaire, paralysant la fibre cardiaque en systole. M. Tripier admettait que l'action portait autant, sinon plus, sur la fibre lisse que sur la fibre striée, qu'elle déterminait surtout une contracture des artérioles et apportait par là un obstacle à l'absorption ; aussi l'avait-il essayée contre la septicémie, avec un résultat encourageant. Depuis ce temps, il n'a jamais perdu ce sujet de vue, et l'indication fournie par les symptômes ou appréhensions d'ordre septique lui a paru même pouvoir être étendue aux congestions locales de tout ordre. Ses observations sur ce sujet ont été développées dans une digression sur la digitale, qu'il considérait et considère toujours comme le plus précieux agent de ce qu'on peut encore appeler en bloc la *médication antiphlogistique*.

En revenant sur cette question, le but de l'auteur est d'indiquer qu'il est à craindre que la justice rendue aux bienfaits de l'antisepsie chimique ait trop détourné l'attention des voies et moyens d'une antisepsie *physiologique*. L'heure où celle-ci va se trouver mise à l'ordre du jour par les expériences de MM. d'Arsonval et Charrin, sur le rôle que pourraient être appelées à y jouer les modifications physiques, paraît favorable pour en rappeler l'importance, et aussi pour solliciter l'expérimentation, sur ce point, des agents que la matière médicale contemporaine pourrait nous offrir comme succédanés de la digitale, qui a paru jusqu'ici le plus précieux dans cet ordre d'indications.

— Propriétés du sérum des animaux immunisés contre le venin des serpents ; thérapeutique de l'envenimation. Note de M. Calmette.

On peut immuniser les animaux contre le venin des serpents, soit au moyen d'injections répétées de doses faibles d'abord, puis progressives, de venin, soit au moyen d'injections de venin mélangé à des substances chimiques, parmi lesquelles on peut classer le chlorure d'or ou les hypochlorites de soude ou de chaux.

— Sur l'accouplement de quelques Cephalopodes, Sepiola Rondeletii (Leach) *Rossia macrosoma* et Octopus vulgaris (Lami). Note de Racovitza.

— Sur la rose sismique d'un lieu. Note de M. de Montessus.

Séance du 2 avril. — M. Troost annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver en la personne de M. Brown-Sequard, décédé à Paris le 1er avril.

M. le Président donne lecture d'une dépêche envoyée de Rome par le Président de la section de Physiologie du Congrès de Rome.

L'Académie décide qu'en signe de deuil, la séance sera levée après le dépouillement de la Correspondance.

— Observations de la nouvelle Comète Denning (1894. 2 mars) faite à l'équatorial de la tour de l'Est. Note de M. Callandreau.

— Observations de la planète 1894 Az (Courty 5 mars) et de la comète Denning, faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet et Picart.

M. Dyrion soumet au jugement de l'Académie trois Mémoires « sur les mouvements tourbillonnants » et une brochure sur le mécanisme de la fontaine de Vaucluse.

— Observations de la nouvelle Comète de 1894 (Denning mars 26) faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest) par M. G. Bigourdan.

— Observations de la Comète Denning (1894 mars 26) faites à l'Observatoire de Toulouse (équatorial Brunner) par MM. Cosserat et Rossard.

— Éléments paraboliques de la Comète de Denning (26 mars 1894) par M. Schulhof.

— Sur le mouvement d'un système de forme variable. Note de M. L. Picart.

— Sur le premier invariant différentiel projectif des congruences rectilignes. Note de M. Émile Waelsch.

— Distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts. Note de M. Hartmann.

Les lois de déformation des métaux indiquées dans une précédente note s'appliquent au cas des percussions.

— Action de l'eau sur le phosphate bicalcique. Note de MM. A. Joly et E. Sorel.

Il résulte de cette note que la transformation du phosphate bicalcique hydraté en phosphate anhydre, lorsqu'on le chauffe dans l'eau bouillante, est due à une réaction chimique qui s'effectue en deux temps, et dans laquelle le phosphate tricalcique sert d'intermédiaire. La transformation intégrale n'est pas toujours possible; elle n'est complète et rapide, que si elle se produit dans un milieu acide. Le sel n'a été obtenu avec sa composition exacte, qu'en précipitant du chlorure de calcium par une solution bouillante d'un mélange de phosphate disodique et de phosphate monosodiqne. De même, pour obtenir le phosphate bicalcique hydraté pur, il est nécessaire d'opérer dans un milieu acide.

— De la coloration bleue que prend la leuco-auramine au contact des acides. Note de M. Rosenstiehl.

D'après les recherches de l'auteur, il n'existe pas de leuco-auramine sous forme de combinaison bleue. Le corps que M. Graeb a considéré comme tel est le benzhydrol diamide tetramethylé, dont la chlorhydrine

$$[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^2 - C \begin{cases} Cl \\ H. \end{cases}$$

possède une riche coloration bleue.

— De la fixation de l'iode par l'amidon. Note de M. Rouvier.

Les conclusions de cette note, sont qu'à une même augmentation d'iode ajoutée correspond une augmentation de plus en plus faible de la quantité d'iode fixée au fur et à mesure que la teneur centésimale en iode du produit obtenu devient de plus en plus forte. Lorsque cette teneur est comprise entre 13 et 17,5 pour 100 environ, la quantité d'iode fixee est sensiblement proportionnelle à la racine cubique de la quantité d'iode ajoutée.

— Maladie de la *Toile* produite par le *Botrytis cinerea*. Note de MM. Prillieux et Delacroix.

Les plantes maraichères sont atteintes d'une maladie caractérisée par ce fait que leurs racines sont entourées d'un véritable réseau de filaments extrêmement déliés, d'une véritable toile qui les réunit entre elles. Les recherches microscopiques permettent d'attribuer cette maladie au *Botrytis cinerea*, qui est la forme conidienne d'une Pezize à sclérotes, le *Sclerotinia Fuckeliana*. Il conviendrait d'employer les sels de cuivre, dans les serres et les jardins envahis par ce champignon.

— Sur les spectres d'étincelles de quelques minéraux. Note de M. A. de Gramont.

M. Mallet signale une observation qu'il a faite à Paris dans la nuit du 23 au 24 mars ; il a trouvé que la Lune était le centre d'une croix lumineuse dont les bras étaient horizontaux et verticaux.

— M. Ducla adresse des recherches sur le « poids des corps électrisés ».

— M. E. Tripard adresse une Note relative à l'utilisation de la force du vent comme force motrice.

— M. Ed. Piette adresse une Note relative à « la race de l'homme des cavernes ».

D'après l'auteur, les races anciennes qui ont occupé notre sol doivent être rattachées aux nègres et aux Hottentots, et non aux Esquimaux.

Séance du 9 Avril. — Sur les lacunes dans la zone des petites planètes. Note de M. Callandreau.

— Sur les spectres de l'oxygène porté aux températures élevées. Méthode électrique pour l'échauffement des gaz. Note de M. Janssen.

Cette méthode consiste à chauffer un gaz contenu dans un tube d'acier au moyen d'une spirale de platine placée dans l'axe du tube et portée à une température plus ou moins élevée à l'aide d'un courant électrique.

— Sur les équations différentielles renfermant un paramètre arbitraire, par M. Emile Picard.

— Sur quelques nouveaux objets de cuivre provenant de l'ancienne Egypte, par M. Berthelot.

— Sur l'altération lente des objets de cuivre, au sein de la terre et dans les musées, par M. Berthelot.

Les objets en cuivre que l'on trouve ensevelis au sein de la terre et en contact avec elle depuis plusieurs siècles, sont recouverts d'une patine verdâtre et d'une couche similaire d'épaisseur variable. Le métal lui-même est transformé plus ou moins profondément en oxyde cuivreux. La couche superficielle est formée d'atakamite ou oxychlorure de cuivre $3CuO.CuCl^2 4H^2O$. On y trouve des traces de sels de soude. L'altération observée est due à l'action des sels contenus dans les eaux saumâtres qui imprègnent le sol. Les réactions sont les suivantes :

$$4Cu + 4O = 4CuO$$
$$4CuO + 2NaCl + CO^2 + HH'O = 3CuOCuCl^2 4H'O + CO^3Na$$
$$3CuOCuCl^2 4H^2O + 4Cu + 2NaCl = Cu^2Cl^2 2NaCl + 3Cu^2O + 4H^2O$$
$$3Cu^2Cl^2 + 3O + 4H^2O = 3CuOCuCl^2 4H^2O + CuCl^2$$
$$CuCl^2 + 3Cu + 3O + 4H^2O = 3CuO,CuCl^2 4H^2O$$

M. Berthelot explique ces réactions par les données thermochimiques. Le cuivre en présence de CO^2 décomposerait l'eau, il se formerait de l'hydrogène et du carbonate de cuivre. L'hydrogène réagissant à son tour sur NaCl procurerait HCl, qui attaquerait le carbonate de cuivre de la formation de chlorure de cuivre et d'eau; et l'acide carbonique réagissant sur NaO donnerait du carbonate de soude. En outre, l'oxygène de l'air réagissant, de son côté, sur le cuivre, donnerait de l'oxyde de cuivre, qui se combinerait au chlorure pour former l'atakamite.(Du reste, cette réaction expliquerait facilement l'oxydation des objets de cuivre en présence de l'humidité.)

— Sur un Octopus nouveau de la Basse Californie, habitant les coquilles des mollusques bivalves Note de M. Ed. Perrier et A. de Rochebrune.

— Signification de l'hermaphrodisme dans la mesure de la gradation des végétaux par M. Ad. Chatin.

L'hermaphrodisme vrai que l'on rencontre exclusivement chez les Phanérogames, se développe chez les Monocotylédones à peu près parallèlement à la variété et à la localisation des organes. L'embranchement des dicotylédones présente aussi en bas des fleurs unis exuées, et en haut, mais plus nettement et plus exclusivement que les monocotylédones, des fleurs hermaphrodites. L'hermaphrodisme, attribut naturel des végétaux, est, ainsi que la limitation du nombre des parties homologues, la variété et la localisation des organes, le caractère plus spécial des Corolliflores, les plus élevées, sous tous les rapports, de leurs espèces. Il est à remarquer que relativement à la sexualité, il y a opposition complète entre les animaux et les végétaux; cela tient à ce que chez les premiers, il y a un facteur spécial, le système nerveux, qui est l'agent de la vie de relation, qui n'existe pas chez les végétaux. Ce facteur qui préside aux actes de la volonté, de la locomobilité et permet à chaque animal de rechercher les représentants du sexe différent du sien. Du reste, chez les animaux inférieurs, chez ceux qui ne se meuvent pas ou se meuvent difficilement, l'hermaphrodisme est presque la règle générale.

— M. Edmond Perrier présente un ouvrage « *Sur l'Histoire des Etoiles de Mer.* »

— M. Chauveau fait hommage à l'Académie d'un opuscule intitulé : « *La Vie et l'Energie chez l'Animal.* »

— Nomination des Commissions des prix pour 1894 :

Grand prix des Sciences mathématiques. — MM. Darboux, Picard, Poincaré, Jordan, Hermite.

Prix Bordin. — MM. Poincaré, Picard, Lévy, Appell, Darboux.

Prix Francœur. — MM. Darboux, Hermite, Bertrand, Poincaré, Picard.

Prix Poncelet. — MM. Hermite, Darboux, Sarrau.

Prix Extraordinaire (*Mécanique*). — MM. de Bussy, Guyou, de Jonquières, Sarrau, Bouquet de la Grye.

— Rapport de la section de Géographie et Navigation sur les sinistres de la pêche d'Islande : M. Guyou, rapporteur.

La pêche d'Islande sur les dangers de laquelle M. Jean Aicard a appelé l'attention de l'Académie, est en effet une des professions maritimes qui occasionnent le plus de sinistres. A de bonnes années, malheureusement trop rares, dans lesquelles la flottille ramène ses équipages au complet, succèdent des années désastreuses où la mortalité atteint 6 à 7 °/₀; elle s'éleva même à 10 °/₀ en 1888, pour les équipages de Dunkerque. Ces sinistres produisent chaque fois une émotion d'autant plus vive qu'ils frappent en général sur des petits centres de population dont ils laissent toutes les familles en deuil.

Cependant la mortalité moyenne est loin d'atteindre ces terribles proportions; d'après une statistique roulant sur 29 années, et sur une moyenne annuelle de 860 hommes du quartier de Paimpol, elle est de 1.52 °/₀. En janvier 1840, à la suite des désastres attribués aux départs prématurés des bateaux de pêche, le gouvernement interdit le départ de la flottille avant le 1er avril. Ce régime dura jusqu'en 1864, époque à laquelle, à la suite d'une enquête des intéressés, et avis des commandants de la station d'Islande, la liberté fut rétablie. Depuis cette époque, à chaque campagne malheureuse la question de la réglementation s'est posée de nouveau ; l'Administration de la Marine a procédé à plusieurs enquêtes dont les résultats sont restés contradictoires, sauf un seul : l'accumulation du plus grand nombre de naufrages dans une période qui comprend le voyage d'aller et la première pêche. Cette pêche se fait sur les côtes Sud de l'Ile ; elle dure non pas seulement pendant le mois de mars, mais encore pendant tout le mois d'avril et le commencement de mai.

Voici en effet, les totaux mensuels de la statistique de Paimpol de 1864 à 1892.

	Victimes		Victimes	
Février	65	Juin	»	Moyenne annuelle
Mars	108	Juillet	»	380 hommes
Avril	129	Août	6	
Mai	38	Septembre	34	

Ces chiffres semblent montrer que la réglementation du départ au 1er avril aurait pour résultat de diminuer notablement la proportion des sinistres.

Cependant, les avis des commandants de la station d'Islande sur ce point sont partagés. D'un autre côté, les statistiques relatives au régime de la réglementation, et au régime actuel, sont loin d'être convaincantes.

De la statistique de Paimpol pour les années écoulées depuis l'introduction de la pêche dans la baie de Saint-Brieuc, c'est-à-dire depuis 1842 jusqu'en 1863, il résulte que la mortalité d'un régime à l'autre n'a varié que de 1,28 à 1,52 ; enfin les sinistres qui ont décimé, en 1888, les équipages de Dunkerque, se sont produits du 23 au 28 avril, c'est-à-dire à une époque ou tous les pêcheurs auraient été rendus sur les lieux de pêche malgré la réglementation.

Si on consulte les intéressés eux-même, on trouve les pêcheurs et les armateurs du Nord réclamant ou acceptant la réglementation du 1er avril ; au contraire, pêcheurs et armateurs bretons réclament énergiquement le maintien du *statu quo*, ou acceptant tout au plus la date du 1er mars.

Cette divergence d'avis des intéressés s'explique par les considérations suivantes :

Les pêcheurs du Nord salent leur morue en baril, et obtiennent un produit de choix dont l'écoulement se fait sur le marché de l'intérieur. Les pêcheurs bretons, au contraire, salent la morue en *vrac* dans la cale; leurs produits sont inférieurs, et trouvent leur principal écoulement sur les marchés étrangers. Les premiers n'ont à craindre qu'une concurrence réciproque; une réglementation commune ne peut donc pas porter préjudice à leur industrie. Les seconds ont à lutter contre la concurrence étrangère ; ils subissent les cours des marchés, et ces cours décroissent du mois de juin aux mois de septembre et octobre, ils ont un intérêt majeur à arriver le plus tôt possible. Enfin, les pêcheurs du Nord sont payés proportionnellement à leur récolte personnelle ; en Bretagne, leur paye est, en outre, proportionnelle au *prix net de vente*. Pour ces derniers, la première pêche est de beaucoup la plus rémunératrice; la réglementation aurait donc pour effet de porter un coup fatal à leur industrie ou du moins de la réduire à un état précaire.

Du reste, les circonstances actuelles sont bien différentes de celles de 1840. Alors, en effet la pêche était monopolisée par les pêcheurs du Nord, et l'intervention du Gouvernement, dans la réglementation des départs, se bornait à prêter la sanction de son contrôle et de son autorité à une mesure universellement acceptée par les intéressés. Il s'agirait au contraire aujourd'hui d'imposer une réglementation commune à deux industries très distinctes, dont l'une, celle qui est en voie de prospérité, serait gravement atteinte.

Si l'on examine les causes des naufrages dans la statistique mentionnée plus haut, tous ceux de février et de septembre, soit le quart du total, ont eu lieu dans les traversées d'aller et de retour ; et si l'on tient compte du nombre relativement faible des bateaux en mer à ces époques, on arrive à ce résultat que la mortalité sur les lieux de pêche n'excède pas de beaucoup celle qui frapperait la flottille dans les cabotages des mers du Nord, c'est-à-dire dans une navigation qu'il ne saurait être question de réglementer.

D'après les renseignements puisés auprès des bureaux de l'Agence *Veritas*, en Islande, ce sont les navires vieux et usés qui sont surtout frappés, ce qui indique que les sinistres dépendent moins des dangers des régions et des intempéries que de la valeur du matériel et aussi du personnel. Du reste, toute mesure atteignant une industrie dans sa prospérité a pour conséquence inévitable un amoindrissement de valeur du personnel et du matériel. Le bon matériel et le personnel expérimenté vont d'eux-mêmes aux industries florissantes et rémunératrices ; c'est ce que montre clairement la comparaison de l'âge moyen des bateaux expédiés en 1894 par Paimpol où l'industrie est prospère (8 ans) et par Dunkerque où elle est en décroissance (17 ans).

A un point de vue non moins humanitaire, une mesure qui compromettrait l'industrie à laquelle la population de Paimpol, autrefois très pauvre, doit actuellement une aisance relative, aurait peut-être des conséquences sinon aussi dramatiques, du moins aussi funestes que les sinistres que l'on veut éviter.

En conséquence, comme conclusion, le rapporteur est d'avis que, en ce qui concerne les pêcheurs bretons, la réglementation des départs au 1er avril pourrait être plus nuisible qu'utile. On pourrait, en tenant compte des nécessités administratives et commerciales, établir deux régimes distincts aux bateaux de pêche suivant que leurs produits seraient destinés à l'importation ou à l'exportation; les premiers subiraient la réglementation, et les seconds auraient toute liberté pour fixer la date des départs, mais on devrait exiger des garanties supérieures dans le matériel et le personnel. Il faut bien avouer que la valeur de beaucoup de bateaux et l'instruction de certains capitaines ne sont actuellement en rapport ni avec les difficultés de la navigation, ni avec le chiffre élevé des équipages de pêche ; il faudrait absolument améliorer cet état de choses.

Pour l'amélioration du matériel, l'action des commissions de visite est peu efficace ; il faudrait modifier la législation des primes d'encouragement attribuées à la pêche.

En ce qui concerne les capitaines, il faudrait augmenter les programmes, recommander plus de sévérité aux commissions ; il est vrai que ces capitaines sont recrutés parmi les pêcheurs et qu'on ne saurait exiger d'eux des connaissances étendues ; cependant, on pourrait augmenter des programmes qui n'ont pas varié depuis 1840.

— M. Juhle adresse une note intitulée : « La diffusibilité des gaz, cause principale de l'insalubrité des poëles mobiles ».

— M. Delaurier soumet au jugement de l'Académie un mémoire « Sur un appareil pour la classification, la purification et l'aération des eaux impures. »

— M. Delaurier soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Navigation aérienne pyrotechnique sans ballon ».

— Nouveaux éléments paraboliques de la comète de Denning. Note de M. L. Schulhof.

— Observations de la comète de Denning (26 mars 1894), faites à l'équatorial coudé de 0m318 à l'observatoire d'Alger, par MM. Trépied et Renaux.

— Observations de la comète de Denning faites à l'observatoire de Toulouse, par MM. Cosserat et Rossard.

— Observations de la planète AX et de la comète de Denning (26 mars 1894) faites à l'équatorial coudé de l'observatoire de Lyon. Note de M. G. Le Cadet.

— Occultation de l'Epi de la Vierge, observée à l'observatoire de Lyon. Note de MM. Le Cadet et J. Guillaume.

— Sur le rapport conique et la relation conique. Note de M. Mozat.

— Sur la réflexion des ondes électriques au bout d'un fil conducteur qui se termine par une plaque. Note de MM. Sarasin et Birkeland.

— Sur les propriétés magnétiques du fer à diverses températures. Note de M. P. Curie.

Les propriétés magnétiques du fer doux ont été étudiées, entre 20° et 1375°, pour des champs magnétiques variant de 25 à 1300 unités C. G. S. Les examens des courbes représentatives de l'intensité montrent que, lorsque le champ croît de 0 à 1300 les courbes relatives à deux températures différentes s'écartent d'abord peu l'une de l'autre, puis elles se séparent franchement. A partir de 756° et jusqu'à 1375°, les courbes ne sont plus que des droites passant par l'origine. Cela signifie que pour les températures supérieures à 756°, le fer a un coefficient d'aimantation constant (pour des champs magnétisants compris entre 25 et 1300 unités.) Le fer passe donc progressivement de l'état ferro-magnétique à l'état de corps faiblement magnétique à coefficient d'aimantation constant. Ainsi donc, aux températures élevées, le fer commence par s'aimanter avec un coefficient initial énorme, mais il fait, presque au début, un brusque changement dans la courbe $I = f(H)$ dans laquelle $I =$ l'intensité d'aimantation spécifique, et H l'intensité du champ magnétique, le champ et l'intensité d'aimantation étant encore extrêmement faibles ; la courbe se présente ensuite comme une droite beaucoup même inclinée et qui semble passer par l'origine.

— Sur la fusibilité des mélanges de sels. Note de M. H. Le Chatelier.

Cette note a pour but d'étudier la fusibilité des mélanges de sels capables de se combiner pour former des sels doubles ; ces mélanges correspondent aux solutions des sels qui forment des hydrates. Comme il a été démontré pour les solutions aqueuses, que chaque corps différent ou chaque etat différent d'un même corps, avait une courbe de solubilité distincte, la même démonstration est valable pour les mélanges salins. Par conséquent, deux sels qui fourniront entre eux une seule combinaison définie, auront une courbe de fusibilité composée de trois branches distinctes, l'une relative à la cristallisation de l'un des sels simple, la seconde à la cristallisation de l'autre sel simple, et la troisième à celle du sel double.

Suivant la position relative de ces trois courbes, la cristallisation du sel double se produira entre des limites de concentration plus ou moins étendues, ou même ne se produira pas du tout, si sa courbe est entièrement inférieure à celle des sels simple. C'est là l'explication de ce fait bien connu, que certains sels doubles ne peuvent être obtenus par fusion, tandis qu'on les prépare facilement à plus basse température, en présence de dissolvants appropriés. Lorsqu'une portion de la courbe du sel double dépasse celle des sels simples, tantôt son sommet, c'est-à-dire le point de fusion du sel double isolé, sera sur cette partie stable de la courbe et le sel double pourra être fondu sans décomposition ; tantôt, il sera en dehors, et dans ce cas, la fusion du sel double sera accompagnée de la précipitation d'un des sels simples. Ce second cas est celui de la plupart des sels salins qui prennent naissance dans les dissolutions aqueuses, tel le sulfate de soude hydraté qui fond à 33°,

en laissant déposer une certaine quantité de sel anhydre. Le premier cas est tout à fait exceptionnel pour les solutions aqueuses. Il a été découvert par M. Bakkhuis Roozeboom dans les hydrates de chlorure de calcium, de chlorure ferrique auxquels il faut joindre l'hyposulfite de sodium. Pour les mélanges salins au contraire, le cas semble plus fréquent; c'est ce qui se produit pour le carbonate double de potassium et de lithium, et pour le borophosphate de soude. Le carbonate de potassium et de soude est un sel parfaitement cristallisé, possédant une double réfraction énergique, se décomposant rapidement au contact de l'eau ; il résulte de l'union à équivalents égaux des carbonates simples. Le borophosphate de sodium est caractérisé par son absence d'action sur la lumière polarisée, ce qui le différencie nettement de constituants ; mais il subsiste une certaine incertitude sur sa formule. Les mélanges de carbonates de potassium et de lithium ont donné lieu à un phénomène de sursaturation.

— Sur des combinaisons du bioxyde et du bisulfure de molybdène avec les cyanures alcalins. Note de M. PÉCHARD.

Berzélius a obtenu le bioxyde de molybdène, en réduisant par le molybdène l'acide molybdique en solution chlorhydrique. On peut l'obtenir aussi, en précipitant par un alcali une solution bouillie d'acide molybdique dissoute dans HCl, et mélangée à de l'iodure de potassium; on le prépare encore dans une dissolution de molybdate d'ammoniaque dissoute dans HCL, ou dans l'acide oxalique. Si l'électrolyse a lieu à chaud en liqueur fortement ammoniacale, on obtient sur l'électrode négative un enduit brun qui est du bioxyde de molybdène, et non un hydrate sesquimolybdique, comme l'avait indiqué Smith.

Le bioxyde de molybdène se dissout très bien dans une dissolution de cyanure de potassium qui devient alors très alcaline. La liqueur ainsi obtenue est d'un beau bleu, et constitue une combinaison du cyanure de potassium avec le cyanure de molybdène. La formule est $MoO^2Cy^2 + 2KCy$; il est très peu soluble dans l'alcool; avec les acides étendus, il donne une solution brune; avec les acides concentrés, il se décompose en donnant CyH et du cyanure de molybdène MoO^2Cy^2. L'action prolongée des acides, surtout à chaud, donne comme produit final une dissolution du bioxyde de molybdène. Avec les sels des metaux lourds, on obtient des précipités caractéristiques. Le précipité est blanc bleuâtre avec les sels de plomb ; brun-clair avec ceux de cuivre, bleu-verdâtre avec ceux de mercure, et brun foncé avec les sels d'argent; ce dernier répond à la formule $MoO^2Cy^2 + 2AgCy$.

Le bioxyde de molybdène en solution donne par l'hydrogène sulfuré un précipité bleu rougeâtre de bisulfure de molybdène, qui à l'état frais se dissout facilement à chaud dans le cyanure de potassium, en donnant une solution colorée en vert foncé. La solution évaporée laisse déposer un sel analogue à celui qui vient d'être décrit. Si l'on fait bouillir avec un excès de cyanure de potassium du sulfomolybdate d'ammoniaque, le composé ainsi obtenu a pour formule $MoS^2 + 2KCy$. Il se comporte comme le sel double obtenu avec le bioxyde. Sa dissolution précipite en vert les sels de plomb, en rouge ceux d'argent, et en brun ceux de cuivre. La réaction de Skey, obtenue par l'action des sulfocyanates sur les molybdates, est due au bioxyde de molybdène; le produit rouge qui se forme n'a pu être isolé, il prend une teinte rouge pourpre au contact d'un acide énergique, et jaune foncé avec l'acide acétique. Les prismes jaunes que l'on obtient par évaporation de la liqueur acétique, répondent à la formule $Mo^3O^{10}K^2 + CAzSK + 4H^2O$, quand on prend du sulfocyanate et du molybdate acide de potassium. Avec l'eau, ce sel donne un précipité de trimolybdate potassique. On peut obtenir un sel ammoniacal stable, aussi en présence de l'acide acétique, mais décomposable par l'eau. Ces deux sels sont solubles dans HCl étendu ; la liqueur orangée obtenue donne la réaction pourpre caractéristique résultant de la formation de bioxyde de molybdène, quand on lui ajoute du zinc ou de l'éther.

— Sur l'emploi du polissage dans l'étude de la structure des métaux. Note de M. OSMOND.

M. Sorby a remarqué que le polissage seul faisait, dans certains cas, tels que celui de l'acier de cémentation, apparaître nettement la structure. Ce procédé a été employé par l'auteur de cette note « en terminant le polissage avec des poudres plus douces que le plus doux des constituants du métal, notamment par le sulfate de baryte et le sulfate de chaux précipités. On obtient ainsi une double indication : d'abord la production de creux ou de reliefs, et ensuite l'ordre d'apparition de ces creux ou de ces reliefs. Des essais ont été faits sur l'acier extra-doux à différents états. L'échantillon contenait 0,14 °/₀ de carbone et avait été obtenu au four Martin Siemens, et forgé en barre ronde de 13 millimètres. Les filaments carburés apparaissent d'abord seuls, et en relief quand on le soumet au polissage, puis les grains inégaux attaquables s'usent avec une vitesse inégale, et se distinguent facilement les uns des autres. Enfin, les joints des grains se dessinent en creux et la surface même des grains se dépolit et se granule. Dans le même acier trempé à 1000°, température supérieure à celle du plus élevé des points de transformation du fer, des grains de fer de forme assez irrégulière sont groupés les uns à côté des autres, de façon à constituer un réseau polygonal. Les grains enveloppants poussent à l'extérieur des mailles de fines branches parallèles séparées par une substance plus dure. Cette structure est celle des aciers recuits à 0,50 °/₀ de carbone.

Si la trempe est faite à 770°, c'est-à-dire entre les deux points de transformation du fer, on retrouve la structure des grains, on remarque un grain dur environ sur quatre ou cinq; ces grains se colorent souvent par oxydation avec une facilité surprenante, sans cause apparente. Sous un grossissement de 500 diamètres, ils se résolvent en lamelles alternativement douces et dures, orientées dans chaque grain suivant une ou plusieurs directions. Enfin, si la trempe a été faite à 670°, entre le point de transformation inférieur du fer et le point de transformation de carbone, les grains durs se sont beaucoup restreints, tout en gardant un volume superieur à celui de l'acier recuit ; de plus ils paraissent homogènes.

— Action des halogènes sur l'homopyrocatéchine. Note de M. H. Cousin.

Si l'on fait passer un courant de chlore sur de l'homopyrocatéchine dissoute dans de l'acide acétique glacial, jusqu'à ce que la solution se colore en rouge, on obtient un dégagement d'acide chlorhydrique, et des aiguilles cristalines blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, ayant pour formule $C^7H^5Cl^3O^2$, qui est celle de l'homopyrocatéchine trichlorée, fusible à 179-180°. Si l'on continue le courant de chlore, en maintenant la liqueur suffisamment chaude pour dissoudre les cristaux, on obtient des lamelles cristallines rouge vif qui constituent un produit de déshydrogénation de l'homopyrocatéchine trichlorée, $C^7H^3Cl^3O^2$, que l'on peut considérer comme un orthoquinon dérivé de l'homopyrocatéchine trichlorée Ce corps peut se préparer au moyen d'un oxydant, par exemple, en faisant agir l'acide azotique à 1,40 de densité, mélangé à une égale quantité d'acide acétique cristallisable sur de l'homopyrocatéchine trichlorée.

Si l'on pousse plus loin l'action du chlore, on obtient une solution jaune renfermant divers produit plus chlorés.

Le brome réagit énergiquement sur l'homopyrocatéchine, en donnant un dérivé tribromé fusible à 162-166°. Si l'on fait réagir un excès de brome à chaud, on obtient un corps rouge analogue au dérivé chloré, et qui n'est pas autre chose que l'orthoquinon de l'homopyrocatéchine tribromée. Ce corps fond à 117-118°.

L'action prolongée du brome n'a pas donné de corps plus bromé que le dérivé tribromé.

Avec l'iode, on n'obtient pas de dérivés iodés, d'après l'auteur.

— Sur un nouveau ver de terre de la famille des Phreocrytidæ (Phreoryctes endeka). Note de M. A. Giard.

— Sur les nerfs de l'antenne et les organes chordotonaux chez les fourmis. Note de M. Janet.

— Sur la reviviscence des Tardigrades. Note de M. Denis Lance.

L'expérience démontre : 1° que la reviviscence, c'est-à-dire la faculté pour certains organismes de recommencer à se mouvoir et à se nourrir,et cela après dessiccation,existe ;— 2° Qu'elle n'appartient qu'à certains tardigrades qui vivent dans les milieux alternativement humides et secs; — 3° Que pour les animaux qui en sont doués, la dessiccation doit être lente ; — 4° Que la dissication suivie de réviviscence n'entraîne pas la mort, mais un simple ralentissement de toutes les fonctions ; — 5° Que la réviviscence n'est qu'un moyen de protection de l'individu, de l'espèce ensuite, résultant de son adataption aux conditions du milieu.

—Trajet des canaux résineux dans les parties caulinaires du sapin argenté. Note de M. J. Godfrin.

— Sur un gisement sidérolithique de mammifères de l'éocene moyen, à Lissieu, près Lyon. Note de M. Ch. Déperet.

La région de Lyon est une des plus riches de France en mammifères fossiles tertiaires et quaternaires. Plusieurs gisements s'y présentent sous le *facies* sidérolithique, c'est-à-dire sous forme de remplissage de fentes par des argiles avec grains d'oxyde de fer pisolithique. On connaissait déjà, près de Lyon, des gisements de cette nature de l'époque quaternaire (fentes de la Ferlatière au Mont-d'Or), de l'époque du pliocène supérieur (fentes du Narcel au Mont-d'Or), et surtout de l'époque miocène (gisements de la grève Saint-Alban du Vieux-Collonges). Une découverte récente montre que le phénomène sidérolithique avait débuté dans le massif du Mont-d'Or lyonnais, dès le milieu de l'époque éocène. En effet, M. Rebours a découvert dans les fentes des carrières de la Clôtre, près de Lissieu (Rhône), ouvertes dans les couches inférieures de la grande oolithe un grand nombre de débris de mammifères, parmi lesquels se trouvaient des molaires du genre *Lophiondon*. L'ensemble des formes animales trouvées dans ce gisement, de même que son facies,rappelle le gisement sidérolithique d'Egerkingen, dans le Jura de Soleure si bien étudié par M. Rutimeyer.

— Découverte d'ossements d'Hyènes rayées dans la grotte de Montsaunès (Haute-Garonne). Note de M. Edouard Harlé.

L'auteur a déjà signalé la découverte d'une mandibule de singe que j'attribue à un magot voisin de celui de Gibraltar, et trouvé dans un étroit couloir à Montsaunès (Haute-Garonne). En continuant ses fouilles, il rencontra des restes de hyènes qu'il reconnut appartenir à l'hyène rayée. Il n'existait jusqu'à présent dans le midi de la France qu'une seule grotte, celle de Lunel-Viel (Hérault) explorée au commencement du siècle par Marcel de Serres, où l'hyène rayée ait été rencontrée. Les deux gisements de Lunel-Viel et de Montsaunès semblent appartenir au début du quaternaire.

— Race glyptique. Note de M. Édouard Piette.

On peut dès maintenant décrire avec exactitude la race humaine qui occupa notre sol pendant l'époque éburnéenne et l'époque tarandienne, et en déterminer les caractères à l'aide des statuettes et des gravures qu'elle a laissées dans les amoncellements des stations où elle a vécu.

Elle n'a pas été sans affinité avec les Nègres et les Hottentots, quoiqu'elle ait formé un rameau bien supérieur de l'humanité.

Visage en losange. Pommettes des joues légérement saillantes. Front presque droit, occupant plus du tiers du visage. Nez gros, jamais épaté. Lèvres épaisses, la lèvre supérieure avance parfois sur la lèvre inférieure. Menton fuyant, sans saillie, comme celui de la mâchoire de la Naulette. Ce caractère n'est pas constant. Oreille bien bordée, ayant un lobe inférieur adhérent à la joue. Cheveux paraissant très courts, hérissés, peut-être laineux ; je n'insiste pas sur ce point ; l'homme pouvait avoir déjà l'habitude de les couper. Les seins de la femme sont longs, étroits, pendants, terminés par des bouts dont un sculpteur a peut-être exagéré la grosseur, car il leur a donné l'aspect de tettes. Poitrine plus épaisse que large. La longueur du diamètre antéro-postérieur du thorax est aussi un des principaux traits de la race nègre ; mais elle est moins exagérée que dans la race glyptique. Cette longueur, l'épaisseur des lèvres et la forme des seins dénotent des affinités entre ces deux races. Ventre volumineux. Chez la femme, il est pendant, latéralement comprimé et

proéminent; sa partie saillante forme un méplat ou bande plate et étroite, allant du creux de l'estomac jusqu'au-dessous du nombril. Les flancs, obliques et vastes, se relient à angle obtus avec ce méplat.

Il y a donc eu, aux temps glyptiques, sur le sol de l'Europe, une race caractérisée par la stéatopigie et le développement des petites lèvres, race déjà mêlée, puisque toutes les femmes ne présentaient pas ces caractères, très supérieure aux Boschismanes et même aux Somalis, qui sont des rameaux survivants partis du même tronc.

— Sur le cassage des vins. Note de M. Bouffard.

On donne ordinairement le nom de casse ou cassure des vins au trouble qui se manifeste plus ou moins rapidement, lorsqu'on expose ce liquide à l'action de l'air. La cause de cette altération est-elle due à un microbe? C'est ce que semblent infirmer les expériences faites, car les antiseptiques, acide salicylique, bichlorure de mercure, ne l'arrêtent pas; l'acide sulfureux à la dose de 0 gr. 0 3 par litre, cependant, maintient la matière colorante en solution. L'action de ce dernier corps semble plutôt due à un phénomène de réduction ou mieux à son avidité pour l'oxygène. Du reste, le moyen ayant le mieux réussi pour empêcher la casse est le chauffage.

— Les grains et les orages. Note de M. Durand Greulle.

— La Section de Chimie, par l'organe de son doyen M. Friedel, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. *Fremy :*

En première ligne..	M. Grimaux.
En deuxième ligne (ex æquo), *par ordre alphabétique*.........	M. Ditte. M. Jungfleisch. M. Le Bel.
En troisième ligne (ex æquo), *par ordre alphabétique*..........	M. Etard. M. Joly. M. Le Chatelier. M. Lemoine.

Séance du 16 avril. — Sur les observations de montagne au point de vue des cyclones. Note de M. Faye.

M. Von Bezold, parlant devant l'Académie de Berlin, annonçait qu'une importante révolution dans la conception des grands mouvements de l'atmosphère, se préparait peu à peu. Or, si l'on se reporte aux observations faites aux altitudes elevées, on remarque les conclusions suivantes données par les différents savants qui ont fait ces observations.

M. Hazen, à l'observatoire du Mont-Washington, 1,900 mètres, affirme que la théorie de la convection est insoutenable.

M. Hann, au Sonnblick, 3,100 mètres, prouve que la théorie de la convection est absolument fausse pour le cyclone des régions tempérées.

M. Dallat, aux Indes-Orientales, pays des cyclones tropicaux, montre que ces cyclones franchissent des montagnes de 7,000 pieds.

M. Vallot, en France, sur le mont Blanc, à l'altitude de 4,365 mètres, déclare que la théorie de M. Faye est démontrée par ses observations.

Telle serait donc, d'après les observations de montagne qui ont permis de suivre les cyclones jusqu'à près de 4,400 mètres, au lieu de se borner comme autrefois aux phénomènes qui ont lieu au ras du sol, l'issue de la révolution annoncée par M. Von Bezold.

— M. Daubrée présente le rapport qu'il a lu, comme Président du Bureau Central météorologique, à la Séance générale du Conseil de 1893.

— M. Grimaux est élu membre de l'Académie en remplacement de M. Frémy, par 45 suffrages contre 6, donnés à M. Le Châtelier, 2 à M. Ditte et 1 à MM. Joly, Lemoine et Maumené.

M. Grimaux arrive enfin à l'Académie, alors qu'il aurait dû être nommé avant les deux collègues qui l'ont précédé.

Ses travaux précis l'avaient désigné depuis longtemps, mais ses intempérances de langage non justifiées, ses potins de concierge, lui avaient valu des haines féroces qui l'ont fait échouer la fois précédente. Depuis, comme Zola, il a pris le chemin de Lourdes, et les portes de l'Institut se sont ouvertes.

La candidature Le Châtelier, imposée à la section, représente un dernier effort contre la candidature Grimaux. Que MM. Daubrée, Mallard, Mascart prennent M. Le Châtelier dans leurs sections s'ils admirent tant ses recherches par à peu près; mais, qu'on réserve la section de chimie aux chimistes.

NOMINATION DES COMMISSIONS DE PRIX POUR L'ANNÉE 1894

Prix Montyon (*mécanique*). — MM. Levy, Boussinesq, Sarrau, Resal, Leauté.

Prix Plumey. — MM. de Bussy, Sarrau, Guyou, Levy, Deprez.

Prix Dalmont. — MM. Levy, Sarrau, Résal, Haton de la Goupillière.

Prix Lalande. — MM. Tisserand, Wolf, Lœwy, Callandreau.

Prix Damoiseau. — MM. Tisserand, Callandreau, Faye, Lœwy, Wolf.

Prix Valz. — MM. Lœwy, Faye, Tisserand, Callandreau, Wolf.

— Rapport verbal concernant une démonstration du théorème de Fermat sur l'impossibilité de l'équation $X^n + y^n = z^n$ adressée par M. G. Korneck.

La démonstration proposée par M. Korneck ne peut être acceptée, parce que le lemme sur lequel il s'appuie est inexact.

— M. Laussedat prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre, devenue vacante par suite du décès de M. le général Favé.

— Sur la photographie de la chromosphère du soleil. Note de M. H. Deslandres.

— Sur une application de la théorie des groupes continus à la théorie des fonctions. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur la généralisation des fractions continues algébriques. Note de M. Padé.

— Sur la détermination du nombre des nombres premiers inférieurs à un nombre donné. Note de Von Koch.

— Sur la constitution des ondes paragéniques de diffraction. Note de M. Meslin.

— Achromatisme et chromatisme des franges d'interférence. Note de M. Macé de Lépinay.

— Sur les propriétés magnétiques du fer à diverses températures. Note de M. Curie.

Le fer doux reste magnétique aux températures élevées. Le coefficient d'aimantation pour des températures comprises entre 755° et 1365°, est indépendant de l'intensité du champ (pour des champs de 25 à 1350 unités). La méthode graphique appliquée à ces déterminations démontre qu'il n'y a pas une température déterminée pour laquelle le fer se transforme. D'une manière générale, l'intensité d'aimantation baisse d'abord lentement, puis de plus en plus vite quand la température s'élève, et la chute du magnétisme atteint son maximum de vitesse de 740° à 750°. Les courbes ont alors un point d'inflexion. L'expression *température de transformation du fer*, qui est d'un usage très commode, a donc une signification un peu vague.

— Sur une nouvelle méthode electrochimique d'observation des courants alternatifs. Note de M. Janet.

Quand on veut mesurer les différences de phase dont la mesure est si importante dans une multitude de questions concernant le courant alternatif, les méthodes employées sont détournées et compliquées, et ont surtout l'inconvénient de nécessiter l'introduction dans le circuit d'instruments dont la self-induction peut fausser les résultats. La méthode graphique obvie à tous ces inconvénients. Pour cela, on dispose sur un cylindre enregistreur métallique, une feuille de papier imbibée d'une solution de ferrocyanure et d'azotate d'ammoniaque utilisée dans le télégraphe électrochimique de Bain, et sur ce papier un stylet en fer ou en acier. On fait communiquer le cylindre d'une part et le stylet de l'autre avec les deux points entre lesquels on veut étudier la force électromotrice périodique : le circuit ainsi fermé (dont on peut augmenter la résistance) ne présentant pas de self-induction, l'intensité du courant qui le traverse ne présentera pas de décalage sur la force électromotrice qui le produit. Si, dans ces conditions, on fait tourner rapidement le cylindre, on obtient une trace discontinue de bleu de Prusse dont les maxima parfaitement nets correspondent aux maxima de la force électromotrice périodique que l'on étudie.

— Problème général des transformateurs à circuit magnétique fermé. Note de M. Korda.

— Sur la transformation allotropique du fer. Note de M. Charpy.

Dans les courbes de traction du fer et de l'acier recuits, il existe un palier rectiligne qui caractérise une transformation allotropique du métal.

Si l'on fait des essais de traction de différentes températures sur des barreaux d'acier, on remarque que, à partir d'une certaine température, ce palier rectiligne disparaît. Les essais à la flexion et à la compression montrent que les courbes présentent une portion rectiligne si l'acier est recuit, et que cette portion rectiligne disparaît si l'acier a été préalablement écroui ou trempé. Les expériences faites sous différentes vitesses permettent de constater que la charge correspondant à la formation du palier augmente légèrement, en même temps que la vitesse.

— Evolution des êtres organisés. Sur certains cas de dédoublement des courbes de Galton dus au parasitisme et sur le dimorphisme d'origine parasitaire. Note de M. Giard.

La méthode statistique et graphique imaginée par Quetelet pour l'étude des variations des caractères anthropologiques susceptibles d'une estimation arithmétique, a été perfectionnée et généralisée par F. Galton. Cependant, cette méthode ne peut expliquer certaines particularités déja signalées par certains auteurs, tels que Bateson et Weldon, qui ont reconnu que les individus ne peuvent pas toujours se grouper suivant un groupe unique, mais que parfois ils se groupent en deux ensembles distribués de part et d'autre de deux moyennes différentes, de telle sorte qu'il n'y a pas une courbe unique, mais deux courbes d'erreur ayant chacun leur ordonnée maxima. Un pareil état de choses ne peut qu'indiquer l'existence de deux positions distinctes d'équilibre biologique, et l'on peut se demander si la dimorphisme ainsi révélé ne permet pas de comprendre la formation de deux espèces, par disjonction s'opérant d'une façon continue ou discontinue, selon la manière dont se comportènt les deux formes dimorphes au point de vue de l'hérédité. S'il reste à préciser les conditions éthnologiques qui déterminent ces deux états d'équilibre différents, on peut, dans certains cas, donner une interprétation immédiate du dédoublement des courbes d'erreur. Ainsi, pour le *Carcinus mænas*, on obtient une courbe à deux sommets dans une localité où le parasite Sacculina carcini est abondant. Un examen attentif prouve qu'il y a, en réalité, deux courbes de distribution, l'une s'appliquant aux mâles normaux, l'autre aux mâles parasites, et indiquant chacune un état d'équilibre biologique spécial. Il existerait donc une certaine relation entre la présence des parasites et la production de quelques états dimorphiques.

— Sur l'appareil vénimeux des Hyménoptères. Note de M. Bordas.

— Le rejet du sang comme moyen de défense chez quelques Coléoptères. Note de M. Cuénot.

Les Coléoptères, outre leur cuirasse chitineuse parfois si épaisse, possèdent très souvent des défenses chimiques, liquides nauséabonds ou caustiques secrétés par les glandes salivaires, ou des glandes tégumentaires qu'ils rejettent à la moindre alerte. Mais ces liquides defensifs ne sont pas toujours des sécrétions glandulaires ; en effet, quelque étonnant que le fait puisse paraître, l'auteur de cette note a constaté que c'est le sang même de l'animal, chargé de produits nocifs, qui sort du corps par des déchirures des téguments et le protège contre les attaques des carnassiers. C'est ce que

lui ont démontré des expériences faites sur des chrysoméliens, des coccinelliens, des vesicants.

— Sur les bourgeons musculaires des nageoires paires du *Cyclopterus lumpus*. Note de M. J. Guitel.

— Sur le parasitisme d'une espèce de Botrytis. Note de M. L. Mangin.

Le *Botrytis* dont il s'agit, est le *Botrytis cinerea* dont ont déjà parlé MM. Prillieux et Delacroix dans une précédente communication, qui n'en ont pas suffisamment démontré le parasitisme. M. Mangin indique dans cette note que les cultures pures qu'il en a faites ne lui ont pas permis de conclure que le parasite de la *Toile* est bien, en effet, le *Botrytis cinerea*.

— Modifications anatomiques de la même espèce dans la région méditerranéenne et dans la région des environs de Paris. Note de M. Russell.

Les plantes végétant sous le climat méditerranéen, différent des mêmes espèces qui habitent la région parisienne par les caractères suivants :

1° Epiderme à cellules plus grandes et contour plus régulier et à parois plus épaisses ;

2° Ecorce à tissu assimilateur l'emportant sur le parenchyme sans chlorophylle, ce dernier se transformant en tissu protecteur ;

3° Accroissement du diamètre des vaisseaux ;

4° Augmentation d'épaisseur des feuilles, par suite du grand développement du tissu palissadique.

— Sur la structure de certaines rouilles, leur analogie avec celle des minerais de fer sedimentaire de Lorraine. Note de M. Bleicher.

Il existe en Lorraine deux sortes de minerais de fer d'origine sédimentaire : le *minerai oolithique* (bas supérieur, oolithe inférieur), le *minerai de fer fort* des fissures des plateaux jurassiques des environs de Longwy actuellement epuisé, et d'origine tertiaire. Quelles que soient la forme et la richesse de ces minerais, lorsqu on les traite *sans* pulvérisation, par l'acide chlorhydrique étendu, l'acide concentré, l'eau régale additionnée ou non de chlorate de potasse, on obtient un squelette siliceux qui conserve la forme du fragment de l'oolithe, du pisolithe mis en experience.

Les résidus d'actions ménagees et énergiques d'acides sur des fragments de rouille pris sur des objets en fer abandonnés depuis longtemps dans un sol, ou dans des graviers riches en silice, contiennent des lames siliceuses quelquefois vitreuses, moulées sur l'hydroxyde de fer. Ces lames s'insinuent sous la forme d'un réseau extrêmement délié dans la masse même de la rouille qu'elles contribuent à solidifier. La présence de ces lames et coques siliceuses dans les rouilles anciennes, paraît subordonnée à la présence de la silice dans le sol ambiant, car des clous rouillés provenant de tombes gallo-romaines creusées dans la craie du camp de Châlon n'ont donné aucun résidu de ce genre.

— Sur les fruits de palmiers trouvés dans le cinomanien de Sainte-Menehould. Note de M. P. Fliche.

Les plus anciens restes de palmiers trouvés jusqu'à présent en Europe, ont été rencontrés dans le cénomanien supérieur de Tiefenfurth, en Silésie ; en France, il faut arriver au sénonien pour en découvrir. Il est donc intéressant de constater leur présence dans le cénomanien des environs de Sainte-Menehould ; ces fossiles ont des fruits dont la structure est bien conservée.

Ils présentent deux types : l'un, à raison de sa structure, des pores caractéristiques de son noyau, a ses analogues actuels dans les Cocoinées ; c'est pour cela que l'auteur lui a donné le nom de *Cocoopsis;* il a présenté deux espèces différant par le noyau qui est globuleux chez l'une, et elliptique chez l'autre.

L'autre type, très distinct du premier, est plus rare, il a de grandes analogies avec certains *astrocaryum* actuels ; aussi l'auteur le désigne-t-il sous le nom d'astrocaryopsis, tout en faisant de grandes réserves au sujet des affinités réelles avec le genre suivant. Ce second type n'a fourni qu'une seule espèce.

— Recherches sur un mode de striage des roches indépendant des phénomènes glaciaires. Note de M. Stasnislas-Meunieb.

L'expérimentation appliquée à la production de stries sur des roches, permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les tassements et les glissements des terrains caillouteux, consécutifs à la dénudation souterraine, peuvent donner lieu à des stries, soit sur les galets, soit sur les roches qui supportent les galets, soit sur des dalles glissant sur des galets ;

2° Il paraît nécessaire d'attribuer au mode de production dont il s'agit les stries observées à diverses reprises sur des galets diluviens (par exemple, auprès de Paris, par M. Julien et par M. de Mortillet, et dans l'Afrique du Sud (conglomérat de Dwyka), par M. Dunu), celles qui ont été citées par Belgrand, par Collomb, et par d'autres, sur les dalles de grès en place à la Padole, et à Champeuil (Seine-et-Marne) ; celles enfin du bloc de grès de Gentilly ;

3° Enfin, il y a lieu de ne pas qualifier un terrain glaciaire, pour cela seul qu'il renferme des blocs striés, ou qu'il repose sur des roches striées et sans s'être assuré, au préalable, que les stries ne peuvent pas provenir du mécanisme ci-dessus indiqué.

— Recherches sur la rigidité cadavérique. Note de M. J. Tissot.

Voici le résumé de cette note : 1° Les muscles rigides sont très souvent excitables électriquement pendant un temps variable au début de la rigidité, et même lorsqu'elle est complètement établie ; 2° Les muscles rigides dont l'excitabilité électrique est perdue, peuvent encore conserver leur excitabilité mécanique pendant longtemps ; 3° Les muscles rigides qui ont perdu l'excitabilité électrique et mécanique possèdent encore l'excitabilité aux agents chimiques ; 4° Tandis que l'excitabilité électrique décroît progressivement, l'excitabilité du muscle à certains agents croît en sens inverse, et atteint son maximum lorsque l'excitabilité électrique disparaît et au moment où le

muscle va entrer en rigidité. Pour d'autres agents chimiques, l'excitabilité décroît régulièrement sans atteindre le maximum ; 5° Les muscles tétanisés présentent de même une exagération de sensibilité aux mêmes excitants chimiques que les muscles rigides ; 6° La contraction produite dans un muscle rigide par un excitant, même par une faible quantité de vapeurs, est accompagnée d'un courant de même sens que le courant d'action du muscle. Elle est aussi accompagnée d'un dégagement de chaleur comme la contraction musculaire normale ; 7° Les muscles rigides suspendus dans l'air absorbent de l'oxygène et exhalent de l'acide carbonique.

— Mécanisme de l'hyperglycémie déterminée par la piqûre diabétique et par les anesthésiques. — Faits expérimentaux pouvant servir à établir la théorie du diabète sucré et de la régulation de la fonction glycoso-formatrice à l'état normal.

Il résulte de cette note, que l'action créée dans les centres nerveux sous l'influence de la piqûre du bulbe et des anesthésiques, est transmise simultanément au foie et au pancréas. Chacun de ces deux organes est influencé dans le sens de l'hyperglycémie. Le foie reçoit donc une action excito secrétoire par le glycose, et le pancréas une action frené secrétoire pour sa secrétion interne. Les deux effets engendrés simultanément, se superposent et placent l'organe glycoso-formateur dans les conditions les plus favorables à la production du sucre. Les cellules hépatiques possèdent une fonction glycoso-formatrice qui leur est propre, et qui est indépendant du système nerveux ; ce dernier n'intervient que pour régler et adapter aux besoins la production du glucose qui doit être en rapport avec la consommation. La glycoso-formation a à son service un moteur : c'est le foie, et le frein, c'est le pancréas. Les centres nerveux transmettent par la voie des splancniques et du ganglion solaire deux actions inverses simultanées : l'une est déversée sur le foie, l'autre sur le pancréas. Les causes du diabète sucré agissent toutes en affaiblissant l'action frenatrice et en exaltant l'action glycoso-formatrice.

A propos de cette note nous ferons observer que les différences trouvées entre les quantités de glucose contenues dans 100 gr. de sang jugulaire sont bien faibles. Voici du reste les chiffres :

1re anesthésie chloroformique	Avant l'anesthésie	0,898
	Après l'anesthésie	0,898
2e anesthésie (deux jours après)	Avant l'anesthésie	0,909
	Après l'anesthésie	0,842
La piqure diabétique est pratiquée 4 heures après la piqure		0,842

L'examen de ces chiffres démontre à part un cas où la différence a été de soixante-deux millièmes, les autres ne donnent rien ou une différence de neuf millièmes. Or, ces quantités sont pour 100 gr. de sang.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 mars 1894.

M. Camille Schœn soumet des échantillons d'enlevages sur noir d'aniline au prussiate. La fixation des colorants basiques contenus dans l'enlevage a lieu sans tannin, par simple précipitation à l'état de ferrocyanures insolubles. Les couleurs résistent au savon à 40-50°.

M. Rosenstiehl envoie un volumineux mémoire intitulé : *Détermination du groupement atomique qui différencie les dérivés colorés des dérivés incolores du méthane deux ou trois fois phénylé.* — L'impression de ce travail est votée, mais sa longueur ne comportant pas une lecture complète en séance, M. Nœlting est prié d'en faire un extrait pour être communiqué à la prochaine réunion.

M. Bontemps a demandé l'ouverture du pli cacheté n° 633, déposé le 29 novembre 1890, contenant une note sur *les sels ammoniacaux employés pour réserver la soude caustique, l'aluminate, le stannate et le chromite de soude.* L'auteur préconise l'emploi du nitrate d'ammoniaque. — Il sera fait pour le Bulletin un extrait du pli et de la note additionnelle qui l'accompagne.

M. Prudhomme fait hommage à la Société industrielle d'un ouvrage sur *la teinture et l'impression* qu'il a publié pour l'Encyclopédie *Léauté.* — Des remerciements lui seront adressés.

M. Dépierre présente au comité des échantillons d'impression hindoue et expose les appareils et les procédés qui ont servi à les confectionner. Les explications très intéressantes fournies par M. Dépierre paraîtront au Bulletin, et le comité lui exprime ses remerciements pour le don des appareils, qui figureront dans les collections du Musée technologique.

M. Kopp et M. Binder reprennent la discussion sur le crépage de la laine. L'aspect des échantillons présentés des deux parts, traités, les uns au sulfate de zinc à 23° Bé, les autres à l'eau bouillante, démontrent que les résultats de la seconde méthode valent en tous points ceux de la première. Le relief obtenu par l'eau seule paraît même plus accentué que celui que donne le sulfate de zinc ; mais M. Kopp trouve que le crépage au sulfate de zinc résiste mieux à la manutention avec les machines à laver et à ramer qu'il emploie, machines qui diffèrent de celles dont s'est servi M. Binder.

MM. Alb. Scheurer et Camille Schœn examineront pour le concours aux prix un mémoire, rédigé en langue italienne, sur la *conservation de l'eau oxygénée* et son emploi pour le blanchiment. La conservation s'obtient, d'après l'auteur, par addition de naphtaline.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 630 JUIN Année 1894

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1893

Par **M. Ed. Ehrmann**

Nous avons, comme les années précédentes, divisé notre Revue en un certain nombre de chapitres, de facon à pouvoir rattacher aux principaux groupes de la chimie aromatique, les brevets et travaux relatifs aux matières colorantes :

1. — Dérivés du triphénylméthane et du diphénylméthane ;
2. — Thionines, Safranines, Oxazines, Azines ;
3. — Dérivés de l'anthracène ;
4. — Dérivés acridiques ;
5. — Indulines ;
6. — Couleurs azoïques ;
7. — Matières colorantes diverses ;
8. — Tableaux des matières colorantes nouvelles.

Des renseignements nombreux et intéressants nous ont été fort obligeamment fournis par MM. M. Dreyfus, Gans, R. Geigy, Leonhardt, C.-A. Martius, E. Noelting, J. Schmidt ; nous sommes heureux de pouvoir ici exprimer à ces savants l'expression de toute notre gratitude. Les fabriques de matières colorantes ont bien voulu nous aider également dans notre travail par la communication de documents, et l'envoi de collections d'échantillons qui nous ont mis à même de constater combien les résultats acquis récemment dans cette industrie sont dignes d'intérêt ; nous adressons tous nos remerciements aux maisons : Aktiengesellschaft für anilinfabrikation (Berlin), Cassella et C[ie]. Clayton Anilin Company, Dahl et C[ie], J.-R. Geigy et C[ie], Leonhardt et C[ie], Société de Matières Colorantes de St-Denis, Société pour l'Industrie chimique (Bâle).

1. — Triphénylméthane et diphénylméthane.

Les matières colorantes de la série du Bleu breveté (Patent blau) sont toujours à l'ordre du jour ; on s'efforce de préparer d'autres dérivés méta ou orthosubstitués résistant aux alcalis, car cette propriété a, comme on sait, une importance considérable en teinture.

Le Cyanol (Cassella) appartient à cette classe de produits ; on le prépare en faisant réagir une molécule de méthoxybenzaldéhyde sur 2 molécules de *monoéthylorthotoluidine*, puis on oxyde et on sulfone : (1) c'est un bleu violacé, doué, sur laine, d'un beau reflet et d'une grande solidité ; il peut être employé pour la teinture de la soie et des tissus mélangés.

$$\mathrm{C}\begin{cases} C_6H_3(OCH^3)(SO^3H) \\ \left[C_6H_3(CH^3)\,AzHC^2H^5\right]^2 \\ OH \end{cases}$$

Le *bleu glaciers* (Soc. p. l'Ind. Ch.) est aussi fort intéressant ; on l'obtient en condensant la dichlorobenzaldéhyde 1-3-5 avec la monométhylorthotoluidine, puis on oxyde la leucobase ainsi obtenue.

$$\mathrm{C}\begin{cases} C_6H_3Cl_2 \\ \left[C_6H_3(CH^3)\,AzHCH^3\right]^2 \\ OH \end{cases}$$

La condensation a lieu en milieu alcoolique acide. Le produit commercial est le chlorozincate de la matière colorante, c'est une poudre violet rouge teignant la soie, la laine ainsi que le coton mordancé au tannin, en bleu verdâtre. On peut, dans la réaction qui donne naissance au bleu

(1) D. R. P. 71156. 14 Avril 1893. Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 232.

glaciers prendre une molécule de monoalcoyltoluidine, et une molécule d'une amine dialcoylée, on aura ainsi des bleus verdâtres assymétriques tout à fait analogues (1).

A la série du bleu patenté sont venues s'ajouter quelques marques nouvelles, entre autres les *Bleus Patentés A* et *AJ* (Meister) dérivés, comme le produit type, de m-oxybenzaldéhyde ; ces couleurs sont moins solubles dans l'eau que les anciennes, et par suite montent mieux en teinture ; elles offrent en général plus de résistance aux divers agents chimiques.

Le groupement CH^3 en méta est aussi, paraît-il, avantageux pour la production de verts substitués ; ainsi la *métaméthylbenzaldéhyde* (tolylaldéhyde) $C^6H^4(CHO)(CH^3)$ condensée avec 2 molécules d'amines primaires ou secondaires, donne des leucobases qui, oxydées et sulfonées par les méthodes habituelles, fournissent des bleus verts solides de la forme (2) :

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\begin{cases} C^6H^3(CH^3)(SO^3H) \\ [C^6H^4-AzR^2]^2 \end{cases}$$

Dans cette même série, on a employé la benzyl et la dibenzylaniline pour les condenser avec la métamidobenzaldéhyde ; on remplace ensuite AzH^2 par OH au moyen de la réaction diazoïque :

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\begin{cases} C^6H^4(AzH^2) \\ [C^6H^4.AzH.CH^2C^6H^5]^2 \end{cases} \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\begin{cases} C^6H^4(OH) \\ [C^6H^4.AzH.CH^2C^6H^5]^2 \end{cases}$$

puis on sulfone, ou bien on emploie de suite les benzyl et dibenzylanilines sulfonées (3).

L'orthotoluidine monoalcoylée a été encore employée pour la préparation d'un vert non substitué dans le troisième noyau phénylique : on part de benzaldéhyde, et de 2 molécules de monobenzylorthotoluidine, puis on oxyde la leucobase :

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\begin{cases} C^6H^5 \\ \left[C^6H^3(CH^3)AzH.CH^2C^6H^5\right]^2 \end{cases}$$

et on sulfone ce carbinol ; mais on peut partir aussi directement de benzyltoluidine sulfonée (4).

Nous avons à signaler une nouvelle méthode d'oxydation des leucanilines (5) ; elle consiste à dissoudre la leucaniline dans de l'acétone ; on ajoute ensuite de l'acide acétique et du sel marin, puis on oxyde avec MnO^2 régénéré à une température de 60 à 70°. La rosaniline se sépare lors de sa formation puisqu'elle est insoluble dans ce milieu, qui dissout au contraire la leucaniline. Le principe de ce procédé consiste donc à employer un milieu convenable, de façon à soustraire à une action oxydante destructive la rosaniline, au fur et à mesure de sa formation. On peut aussi prendre comme dissolvants les alcools méthylique et éthylique (6), et chauffer par exemple au réfrigérant à reflux :

10 p. leucaniline
15 p. alcool
6 p. sel marin
8 à 10 p. acide acétique étendu

puis oxyder entre 60-70° avec la quantité calculée de PbO^2 ou de MnO^2 ; il est nécessaire d'opérer à chaud, la leucaniline étant peu soluble dans les alcools à froid.

On a continué les recherches, dans le but de produire des dérivés méthaniques, des cétones, des hydrols, substances qui sont fort intéressantes, par suite de la propriété qu'elles possèdent de se transformer en dérivés du triphenylméthane, ou de fournir la réaction de l'auramine. Ainsi on a préparé, en faisant réagir la formaldéhyde sur les orthonitrophénols et leurs éthers, les produits suivants :

$$CH^2 = \left[C^6H^3(AzO^2)OH\right]^2 \qquad CH^2 = \left[C^6H^3(AzO^2)OR\right]^2$$

(1) D. R. P. 72990. 4 septembre 1893. Soc. p. l'Ind. Chim. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 311.
(2) D. R. P. 73303. 5 Octobre 1893. Farbwerke.
(3) D. R. P. 74014. 16 Novembre 1893. Farbwerke.
(4) D. P. A. G. 7797. 27 Juin 1893. Soc. p. l'Ind. Chim.
(5) D. R. P. 70905. 14 Avril 1893. Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 233.
(6) D. R. P. 72032. 14 Juillet 1893. Farbwerke. *Mon. Scient*, 1893, *Brevets*, p. 299.

La condensation a lieu en milieu sulfurique à environ 50° (1). Les méta et para dérivés (2) réagissent de la même manière.

Dans la série naphtalénique, on a condensé la formaldéhyde avec des naphtols et sulfonaphtols tels que :

OH OH SO³H OH

réaction qui conduit à des dérivés hydroxylés du dinaphtylméthane (3).

La formaldéhyde que l'on emploie surtout pour la synthèse de dérivés du diphénylméthane, peut aussi servir d'ailleurs à transformer les matières colorantes elles-mêmes. M. Lauth avait déjà découvert en 1862 un violet très-beau obtenu en faisant réagir l'acétaldéhyde sur la fuchsine ; ce produit n'eut aucun succès, car il n'était pas solide à la lumière. Récemment, M. Trillat a fait réagir, non plus l'acétaldéhyde, mais la *formaldéhyde* sur une série de matières colorantes ; il a obtenu avec la fuchsine acide, un violet très-solide à la lumière. La réaction a été appliquée à d'autres couleurs amidées du triphénylméthane, ainsi qu'à la phosphine et aux azoïques amidés ; dans la plupart des cas il y a eu réaction et changement de nuances ; souvent les couleurs gagnent en solidité. Il est probable que dans ces diverses réactions, un ou plusieurs groupes AzH^2 sont transformés en $- Az = CH^2$ (4).

Il est assez curieux que l'on puisse remplacer très-aisément dans la cétone de Michler un ou deux groupes CH^3 par des groupes $- CH^2.C^6H^5$; en chauffant, par exemple, 27 parties de cétone avec 13 p de chlorure de benzyle pendant 5 heures à 170-175°, on obtiendra un produit *monobenzylé* ; à 190-195°, avec un excès de chlorure de benzyle, il se formera un dérivé *dibenzylé* (5).

$$CO\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \\ C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \qquad CO\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^2C^6H^5\end{matrix}\right. \\ C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \qquad CO\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^2.C^6H^5\end{matrix}\right. \\ C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^2.C^6H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Dans la série des hydrols, on a préparé des produits sulfonés en condensant la nitrobenzaldéhyde avec des amines sulfonées dans la chaîne, telles que la diphénylamine, la benzyl et la dibenzylaniline sulfonées. On a fait, par exemple :

$$CH.OH\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.AzO^2 \text{ (méta ou para)} \\ C^6H^4.Az\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\CH^2.C^6H^4.SO^3H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Citons ici une réaction du tétraméthyldiamidobenzhydrol : traité par de l'acide cyanhydrique, puis oxydé par PbO^2 ou MnO^2, il donne *l'exocyanure* correspondant (6) :

$$\begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right. \longrightarrow \begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}H\\CAz\end{matrix}\right. \longrightarrow \begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.$$

qui est tout à fait analogue au dérivé exasulfoné $\begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}H\\SO^3H\end{matrix}\right.$ dont nous avons parlé l'an dernier (7).

Nous avons fréquemment parlé de l'intéressante réaction de Feer, qui donne naissance à l'auramine, en chauffant avec du soufre et de l'ammoniaque des dérivés du diphénylméthane ; elle consiste à provoquer la soudure d'un reste imidique avec le groupement méthanique par élimination d'H^2S :

$$\begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix}\boxed{H^2 + S}\quad\boxed{S + H^2}\quad AzH = \begin{matrix}|\\C\\|\end{matrix} = AzH$$

Le soufre peut être remplacé par d'autres produits, et cette réaction a été étendue à diverses substances susceptibles de fournir de l'oxygène, ou d'enlever de l'hydrogène de manière à déterminer cette soudure caractéristique. Parmi les produits employés, citons : la quinone, le chloranile, des corps nitrés aromatiques tels que : nitrobenzène, nitronaphtalène, nitrophé-

(1) D. R. P. 72490. 25 Avril 1893. Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 263.
(2) D. R. P. 73946. 16 Juin 1893. Fabwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 298.
(3) D. P. A. D. 5633. 11 Décembre 1893. Dahl et Cº.
(4) A. Trillat. C. R. 1893. 116 p. 1382. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 489.
(5) D. R. P. 72808. 9 Mai 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 265.
(6). D. P. A. W. 9454. 11 Janvier 1894. H. Weil.
(7). Voir *Moniteur* 1893, p. 342.

nols, etc... La réaction est d'ailleurs applicable aussi bien aux méthanes qu'aux hydrols et aux thiohydrols de la forme générale :

$$\overset{|}{\underset{|}{CH^2}} \qquad \overset{|}{\underset{|}{CH.OH}} \qquad \overset{|}{\underset{|}{CH.SH}}$$

en faisant passer un courant d'AzH^3 à 180° pendant 8 heures dans le mélange des deux substances (1). La réaction de Feer a été appliquée au tétraméthyldiamidodiphénylméthane provenant de la monométhylorthotoluidine (2) : *L'auramine* G. (Soc. p. l'Ind. chim.), dépend de ce brevet. C'est du chlorhydrate d'imidodiméthyldiamido-orthoditolylméthane :

$$C{=}AzH \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ AzHCH^3 \end{array}\right. \\ C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ AzH\ CH^3HCl \end{array}\right. \end{array}\right.$$

elle se présente sous forme de poudre jaune analogue à l'auramine O, mais elle donne en teinture une nuance plus verdâtre.

La *leuco-auramine* qui, par le procédé Kern et Sandoz donne avec la diméthylaniline du violet hexaméthylé, est aussi susceptible de fournir d'autres produits de condensation tels que :

$$\overset{R}{\underset{OH}{C}} = [C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$$

formule dans laquelle R représente un résidu de phénol, acide salicylique, acides m. ou p. oxybenzoïques, résorcine, acide β-résorcylique, acide gallique et ses éthers, acide crésotinique, acides oxynaphtoïques etc... (3). — La leucauraumine que l'on emploie pour ces réactions, peut être préparée, non-seulement par la réduction de l'auramine, mais aussi en traitant les amidobenzhydrols alcoylés par des sels ammoniacaux, (ou des sels d'amines primaires, s'il s'agit d'auramines substituées) (4).

A propos de l'auramine, signalons un travail d'après lequel M. Stock (5) attribue au chlorhydrate de cette matière colorante une formule tout à fait analogue à celle que Fischer donne au violet hexaméthylé :

$$AzH^2{-}C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{array}\right. \quad (Cl) \qquad C \left\langle \begin{array}{l} [C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{array}\right. \quad (Cl)$$

l'auteur se base sur le fait de l'existence d'un hydrogène imidique dans la phénylauramine, ce qui ne pourrait exister avec la formule admise jusqu'à présent : $={}^{\backprime}C = AzH$. D'après le même auteur, la couleur des auramines dépend surtout du degré de basicité du groupe amidogène ; les auramines très basiques telles que $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-AzH^2$ sont jaunes ; elles deviennent ensuite jaune rouge et rouges par l'amoindrissement de cette basicité, mais l'introduction d'un groupement acide fait passer la couleur au bleu violet.

Le tétrachlorure de carbone peut être employé très avantageusement pour la production des couleurs du triphénylméthane (6) ; sa préparation offre dès lors un grand intérêt ; aussi notons-nous ici un procédé de préparation qui consiste à faire réagir du chlorure de soufre S^2Cl^2 sur du sulfure de carbone, en présence de chlorure de fer ou de poudre de fer à environ 60° (7).

$$CS^2 + 2\ S^2Cl^2 = CCl^4 + 6\ S.$$

Comme addition aux brevets des couleurs acides du triphénylméthane, nous trouvons la préparation de matières colorantes, obtenues en condensant la benzaldéhyde avec 2 molécules de diphénylamine monosulfonée; il se forme la leucobase suivante (8) :

$$\overset{C^6H^5}{CH} = [C^6H^4.AzH.C^6H^4.SO^3H]^2$$

que l'on oxyde comme d'habitude.

Les amidobenzhydrols alcoylés ont servi fréquemment à la préparation de dérivés du diphénylnaphtylméthane, par exemple en les condensant avec l'α-naphtylamine ortho-sulfonée. On propose maintenant l'emploi des *trisulfonaphtylamines* suivantes :

---

(1). D. R. P. 70908. 21 Avril 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 263.
(2). D. R. P. 71320. 16 Juin 1893. Badische. *Mon Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 297.
(3). D. P. A. K. 10363. 14 Septembre 1893. Kern et Sandoz.
(4). *Br. franç.* 228.023. 18 Février 1893.
(5). J. Pr. Ch 47 p. 401. Stock.
(6). Voir *Moniteur Scient.*, 1893, p. 344.
(7). D. R. P. 72999. 18 Avril 1893. Muller et Dubois. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 305.
(8). D. R. P. 73126. 18 Septembre 1893, Aktiengesellschaft.

AzH^2 — SO^3H — SO^3H — SO^3H AzH^2 — SO^3H — SO^3H — SO^3H

Lors de la condensation avec l'hydrol, le groupe sulfo placé dans la position 4 est éliminé, et l'on obtient après oxydation de la leucobase les matières colorantes (1)

AzH^2 — SO^3H — SO^3H AzH^2 — SO^3H — SO^3H

$C = [C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$ $C = [C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$

OH   OH

Nous avons dit déjà, que l'on pouvait, en ayant recours à la nitrosation, protéger, lors de l'oxydation des leucobases, les hydrogènes imidiques ; cette réaction a été étendue à des produits naptaléniques, tels que les dérivés provenant de la condensation de l'hydrol avec les méthyl et éthylnaphtylamines, la méthoxynaphtylamine ; le mécanisme de cette transformation reste toujours le même, c'est-à dire passage successif de la leuconitrosamine à la nitrosamine du carbinol, transformée finalement en carbinol par le départ du groupe AzO (2).

$$H.C.C^{10}H^6.Az.R \text{ (AzO)} \longrightarrow OH.C.C^{10}H^6.Az.R \text{ (AzO)} \longrightarrow OH.C.C^{10}H^6.Az.R \text{ (H)}$$

Divers travaux fort intéressants ont été publiés sur la constitution de la fuchsine. On admet généralement pour cette matière colorante l'une des trois formules suivantes :

$$Cl - C \equiv [C^6H^4.AzH^2]^3 \quad \text{(R)}$$

$$C \begin{cases} = [C^6H^4.AzH^2] \\ - C^6H^4.AzH.HCl \end{cases} \quad \text{(F)}$$

$$C \begin{cases} = [C^6H^4.AzH^2]^2 \\ = C^6H^3 = AzH.HCl. \end{cases} \quad \text{(N)}$$

La première est celle de M. Rosenstiehl, la seconde celle de M. Fischer, la troisième a été proposée par M. Nietzki. L'auteur de la première formule a démontré récemment (3) que la fuchsine peut encore fixer 3 molécules d'acides HCl ou HBr ; il en ressortirait donc que le fait avancé par Hofmann en 1862 (*Jahrber.* 1862, p. 348), à savoir que la rosaniline forme seulement un mono et un trichlorhydrate, est erroné. La formule (R) explique bien la formation d'une tétrachlorhydrate, tandis que d'après (F) on ne peut admettre qu'un trichlorhydrate :

$$Cl - C \equiv [C^6H^4.AzH^2.HCl]^3$$

Tétrachlorhydrate d'après la formule (R)

$$C \begin{cases} = [C^6H^4.AzH^2.HCl]^2 \\ - C^6H^4.AzH.HCl \end{cases}$$

Trichlorhydrate d'après la formule (F).

la fuchsine serait donc, non pas un sel d'amine, mais un éther chlorhydrique du triamidotriphényl carbinol :

$$Cl - C \equiv [C^6H^4.AzH^2]^3$$

Ether chlorhydrique du triphényl-carbinol (fuchsine)

$$OH.C \equiv [C^6H^4.AzH^2]^3$$

Rosaniline.

M. Fischer combat cette formule ; d'après lui, si la fuchsine est un *éther coloré*, d'autres éthers, par exemple le *cyanure :*

$$CAz - C \equiv [C^6H^4.AzH^2]^3$$

dont la constitution est établie d'une façon certaine devraient être colorés ; or, celui-ci ne l'est pas (4). Miolati (5), se basant sur des phénomènes de conductibilité électrique, penche aussi pour la formule (F).

(1) *Br. Franç. add.* à 225 980 (18 Avril 1893). Bayer. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets* p. 156.
(2). D. P. A. f. 6658. 15 Janvier 1894. Bayer et Cᵉ.
(3). *Bull. Soc. chim.* 1893, p. 117. Rosenstiehl.
(4) *Berichte*, 26, p. 2221, O. Fischer et Jennings.
(5) *Berichte*, 26, p. 1788, Miolati.

Par contre, des expériences de MM. Prud'homme et Rabaut (1) sont en faveur de la formule (R). En effet, si l'on fait passer à froid un courant d'ammoniac sur de la fuchsine desséchée avec soin à 100° dans le vide, il y a fixation d'AzH^3, et la poudre passe au violet-pourpre, puis au carmin (on peut fixer soit une, soit deux molécules d'AzH^3). A chaud, l'AzH^3 est éliminé, et l'on observe un changement de coloration inverse : le produit primitif est régénéré. Si la fuchsine était le chlorhydrate d'une amine secondaire, sous l'influence de AzH^3, elle serait transformée en dérivé imidique libre :

$$C \begin{cases} = [C^6H^4.AzH^2]^2 \\ - C^6H^4.AzH.HCl \end{cases} = AzH^4Cl + C \begin{cases} = [C^6H^4.AzH^2]^2 \\ - C^6H^4.AzH \end{cases}$$

et le poids de la substance aurait varié, même après avoir été chauffé, ce qui n'a pas lieu ici. Pour démontrer que dans le cas où la fuchsine serait le sel d'une amine secondaire, l'AzH^3 aurait bien dû déterminer la décomposition mentionnée plus haut, les auteurs ont fait réagir à froid AzH^3 sur du chlorhydrate d'aniline sec, et l'ont scindé nettement en AzH^4Cl et $C^6H^5.AzH^2$. Comme les sels d'amines secondaires sont moins stables que ceux des amines primaires, la fuchsine aurait dû, *a fortiori*, être décomposée par AzH^3. Ces résultats font donc pencher pour la formule (R); mais la question n'en reste pas moins pendante, et chacune des formules, malgré ces discussions théoriques, continue à avoir ses partisans et ses adversaires.

Passons maintenant aux produits carboxylés et phénoliques du triphénylméthane. M. Lauth a publié une étude fort intéressante sur l'influence de la position du groupe COOH dans les diméthylanilines carboxylées, au point de vue de la formation des matières colorantes. L'acide *orthodiméthylamidobenzoïque* (diméthylanthranilique), se transforme par oxydation avec le chloranile, en une matière colorante qui est une rosaniline penta ou tetraméthylée tricarboxylée, ou un mélange de ces deux produits renfermant peut-être le dérivé hexaméthylé :

$$C(OH) \begin{cases} C^6H^3 \langle {COOH \atop Az(CH^3)^2} \\ C^6H^3 \langle {COOH \atop Az(CH^3)^2} \\ C^6H^3 \langle {COOH \atop AzH^2} \end{cases} \qquad C(OH) \begin{cases} C^6H^3 \langle {COOH \atop Az(CH^3)^2} \\ C^6H^3 \langle {COOH \atop Az(CH^3)^2} \\ C^6H^3 \langle {COOH \atop AzHCH^3} \end{cases}$$

Ces produits teignent les mordants en violet-rouge. L'hydrol fournit avec 1 molécule d'acide diméthylanthranilique, le violet pentaméthylé et orthocarboxylé, qui possède à un degré très amoindri la propriété de former des laques colorées. La benzaldéhyde condensée avec 2 molécules de cet acide, a donné un bleu qui est du vert malachite dicarboxylé ; par contre, avec la *diméthylaniline métacarboxylée*, il ne se forme, en opérant dans les mêmes conditions, aucune matière colorante, et avec le dérivé para il y a élimination du groupe COOH, et formation des mêmes couleurs que si l'on partait directement de diméthylaniline (2).

On avait préparé, il y a deux ans, une aurine tricarboxylée nommée *Violet au chrome* (Geigy). M. N. Caro a complété ce travail et a préparé la série des produits suivants :

mono, di, tri et tetraoxyaurines tricarboxylees;
mono, di, tri, tétra et pentaoxyaurines dicarboxylées;
enfin l'hexa-oxyaurine ou pyrogallaurine

$$C \begin{cases} = [C^6H^2(OH)^3]^2 \\ = C^6H^2 \langle {(OH)^2 \atop O} \end{cases}$$

Cette dernière substance, comme la plupart des autres d'ailleurs, teint les mordants, mais leurs nuances n'offrent pas d'intérêt (3).

Tout récemment, on a condensé la p.-nitro-benzaldéhyde avec de l'acide salicylique pour produire des couleurs à mordants ; il est possible que l'on obtienne le corps suivant (4) :

$$H-C \begin{cases} C^6H^4.AzO^2 \\ = \left[C^6H^3 \langle {OH \atop COOH} \right]^2 \end{cases}$$

(1) *C. R.*, 1893, p. 40, Prud'homme et Rabaut.
(2) *Bull. Soc. Chim.* t. 9, p. 969. Ch. Lauth.
(3) *Berichte* 25, p. 939 et 2671. N. Caro.
(4) D. R. P., f. 6615, 22 Fév. 1894. Farbwerke.

Nous arrivons à la série des phtaléines, dans laquelle on continue les recherches ayant pour but de modifier les nuances et les propriétés des rhodamines par des méthylations, des diméthylations et des éthérifications. Nous avons déjà parlé de la *Rhodamine* 6 *G*, obtenue en éthérifiant la monoéthyl m amidophénolphtaléine, avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique gazeux. La *Rhodamine* 3 *B* (Soc. Ind. Chimique), s'obtient en faisant subir le même traitement à la tétraéthyl-rhodamine; cette belle matière colorante teint la soie, la laine et le coton mordancé au tannin en rouge bleuâtre; voici les formules de ces deux produits :

C^2H^5AzH — O — = $AzH.C^2H^5$ (Cl) ; — C = ; $C^6H^4.COOC^2H^5$

Rhodamine 3 B

$(C^2H^5)^2Az$ — O — = $Az(C^2H^5)^2$ (Cl) ; — C = ; $C^6H^4.COOC^2H^5$

Rhodamine 6 G

Ajoutons que la rhodamine 6 G sert surtout à jaunir les autres rhodamines sur soie et sur laine.

Les rhodamines dialcoylées symétriques n'offrent aucun intérêt, car elles ne sont pas assez solubles, et leur richesse laisse à désirer; mais si l'on introduit dans leur molécule un nouveau radical alcoylé, en les traitant par de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, elles acquièrent une grande affinité pour les fibres et la couleur augmente d'intensité. — On obtient dans ces conditions les produits suivants (1) :

RHAz — O — =AzHR (Cl) ; — C = ; $C^6H^4.COOR'$

auxquels on arrive d'ailleurs aussi en alcoylant avec des chlorures, bromures et iodures alcooliques (2), comme nous l'avions vu pour les tétraalcoylrhodamines, ou même en chauffant leurs chlorhydrates ou leurs sulfates avec des alcools à 150-180° (3). Ces produits sont, comme on voit, tout à fait analogues aux anisolines.

Les *rhodamines tétralcoylsucciniques* donnent des produits semblables (4).

On a émis au sujet de la constitution des phtaléines, diverses idées nouvelles qu'il nous semble intéressant de résumer à ce propos : d'après M. Bernthsen, la fluorescéine existe sous deux formes; ce savant admet l'ancienne formule pour la fluorescéine libre, qui donne en effet un dérivé *diacétylé*, et la nouvelle formule serait celle de la fluorescéine à l'état de sels :

OH — O — OH ; — C — ; C^6H^4 — O — CO

Fluorescéine (libre)

O= — O — ONa ; =C — ; C^6H^4 — COONa

Fluorescéine (à l'état de sel)

Il en est de même de la rhodamine, et l'on peut attribuer à ce corps, suivant qu'il est à l'état de base ou de sel, l'une des formules suivantes :

R^2Az — O — AzR^2 ; — C — ; C^6H^4 — O — CO

Rhodamine

R^2Az = — O — AzR^2 ; Cl ; = C — ; $C^6H^4.COOH$

HCl Rhodamine

L'ancienne formule de Baeyer n'explique pas non plus le fait que la phénolphtaléine, qui est incolore à l'état de phénol libre, donne des dissolutions alcalines colorées. M. Friedländer rapproche ce fait de la formation des sels colorés avec les couleurs de la rosaniline, dont les bases incolores deviennent colorées à l'état de sels :

$$C \begin{cases} [C^6H^4AzH^2]^2 \\ C^6H^4 = AzH\ HCl \end{cases}$$

Fuchsine (form. Nietzki)

$$C \begin{cases} [C^6H^4OH]^2 \\ C^6H^4 = O. \end{cases}$$

Acide Rosolique (form. Nietzki)

(1) *D. R. P.* 73573. 23 Oct. 1893 Badische.
(2) *D. R. P.* 73880. 17 Août 1893 Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 309.
(3) *D. R. P.* 73451. 16 Oct. 1893. Badische.
(4) D. R. P. 72576. 3 Août 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 302.

La ressemblance des solutions alcalines de l'acide rosolique et de la phénolphtaléine fait supposer une analogie de constitution ; mais, tandis que l'acide rosolique est coloré même à l'état libre, la coloration de la phénolphtaléine ne se produit qu'à l'état de sel ; c'est donc à cet état seulement qu'elle aurait une constitution quinonique analogue à l'acide rosolique, et l'on aurait deux formules :

HO — C — OH ; C^6H^4 O CO

Phénolphtaléine

O = = C — ONa ; C^6H^4 COONa

Phénolphtaléine (sel de sodium)

Cette manière de voir est appuyée sur ce fait que l'hydroxylamine réagit sur la phénolphtaléine en solution alcaline, en donnant une *oxime* :

HO.Az = = C — OH ; C^6H^4 COOH

et ce produit se scinde nettement, d'une part en acide oxybenzoylbenzoïque :

C^6H^4 CO — OH ; COOH

et d'autre part en p.-amidophénol, ce dernier corps devant être considéré comme le produit de transposition d'un dérivé quinonique hypothétique :

HO.Az = = H^2 ⟶ H^2Az OH

Produit hypothétique — Para-amidophénol

cette réaction prouve bien que l'azote est relié à un noyau benzénique, et elle est tout à fait comparable à la formation de nitrosophénol au moyen de la quinone et de l'hydroxylamine (1).

La substance mère de la fluorescéine que Bayer avait déjà obtenue comme produit accessoire de la préparation de la phénolphtaléine, est désignée par R. Meyer sous le nom de *fluorane* :

— O — ; — C — ; C^6H^4 O CO

Fluorane

La fluorescéine est donc du *dioxyfluorane*, et ce corps renferme le groupe pyronique :

O ; CO

qui semble communiquer à la fluorescéine ses propriétés tinctoriales et sa fluorescence. L'auteur a préparé aussi en partant de fluorane ou de fluorescéine (au moyen des dérivés bromés) l'acide *hydrofluoranique* :

— O — ; — CH — ; C^6H^4 COOH

Le fluorane se scinde nettement, lorsqu'on le distille avec de la chaux, en acide benzoïque et en *xanthone* :

— O — ; — C — ; C^6H^4 O CO + H^2O = C^6H^5.COOH + — O — ; — CO —

Xanthone

(1) *Berichte* 26, p. 172. Friedlænder.

Or, la formule de la xanthone étant parfaitement établie, on démontre bien nettement par cette expérience l'existence du groupe pyronique dans les phtaléines. En distillant l'acide hydrofluoranique avec de la baryte, ou du fluorane avec de la poudre de zinc, on obtient du *diphénylènephénylméthane* :

$$C_6H_4\text{—}O\text{—}C_6H_4 \;(\text{—}C\text{—}, C^6H^4\text{—}CO\text{—}O) + 2H^2 = H^2O + CO^2 + C_6H_4\text{——}C_6H_4 \;(\text{—}CH(C^6H^5)\text{—})$$

il est donc ainsi prouvé directement que la fluorescéine est bien un dérivé du triphénylméthane (1)

A la série des phtaléines se rattachent quelques matières colorantes industrielles : Le *bleu acide solide R* (Meister) est une rhodamine bleue, elle se rapproche du *violet acide solide* (Meister), qui appartient au groupe des violamines, obtenues par l'action de bases aromatiques sur le chlorure de fluorescéine. Ce produit possède la même solidité à la lumière que les rhodamines ; il donne sur laine un bleu légèrement gris.

La *Violamine G* (Meister) appartient également à ce groupe ; elle est spécialement destinée à la teinture de la soie (2).

Nous avons souvent parlé des *pyronines* (Leonhardt) qui renferment aussi un groupement caractéristique analogues aux pyrones :

$$R^2Az\text{—}C_6H_3\text{—}O\text{—}C_6H_3\text{—}AzR^2,\quad \text{—}CH(OH)\text{—}$$

Pyronines

On a étendu la réaction caractéristique qui leur donne naissance à des matières premières nouvelles. Par exemple, le diamidodioxyditolylméthane a été préparé avec 1 molécule de formaldéhyde et 2 molécules d'oxyorthotoluidine ; on obtient ainsi un méthane susceptible de fournir une nouvelle pyronine (3).

$$(AzH^2)(CH^3)(OH)C_6H\text{—}CH^2\text{—}C_6H(HO)(AzH^2)(CH^3) \longrightarrow (AzH^2)(CH^3)C_6H\text{—}O\text{—}C_6H(AzH^2)(CH^3),\ \text{—}CH(OH)\text{—}$$

Si l'on applique la réaction aux amines monoalcoylées, on aura le *rouge d'Acridine* 3B (Leonhardt), qui ne possède d'ailleurs, comme on voit aucun rapport avec le groupe acridique. C'est un beau rouge teignant la soie, la laine, et destiné spécialement, vu son caractère de colorant basique, à la teinture du coton mordancé au tannin. Sa constitution probable est :

$$CH^3AzH\text{—}C_6H_3\text{—}O\text{—}C_6H_3\text{—}AzHCH^3,\quad \text{—}CH(OH)\text{—}$$

Parmi les produits cités dans ce groupe de colorants, ceux qui ont trouvé des applications industrielles sont : le *Cyanol* (Cassella), le *bleu glaciers* (Soc. p. l'Ind. Chim.), l'*Auramine G* (Soc p. l'Ind. Chim.), les *bleus patentés A et AJ* (Meister), le *bleu acide solide R* (Meister), le *rouge d'Acridine* (Leonhardt), la *Rhodamine* 3 *B* (Soc. p. l'Ind Chim.).

2. — Thionines, Oxazines, Azines

L'un des procédés de préparation du bleu méthylène consiste, comme on sait, à faire réagir le thiosulfonate de paraphénylène diamine ou de paramidodiméthylaniline, sur une molécule de diméthylaniline ; il a été appliqué avec succès à la production de thiazines hydroxylées qui teignent les mordants. A cet effet, on condense le thiosulfonate sur l'acide gallique et ses éthers, l'acide gallamique ou les tannins. La soudure des deux molécules a lieu, non plus, comme dans le cas du bleu méthylène, par une oxydation en milieu acide, mais en milieu alcalin ; il est possible qu'après élimination de CO^2, on ait avec l'acide gallique, par exemple, une couleur de la formule suivante, que nous donnons sous toutes réserves (4) :

$$Cl(CH^3)^2Az{=}C_6H_3\text{—}S\text{—}C_6H(OH)^3,\quad {=}Az\text{—}$$

(1) *Berichte* 25, p. 3586. Mayer et E. Saul.
(2) *Die Ch Ind.* 1893 p. 9. Erdmann.
(3) D. R. P. 75138, 15 Janvier 1894, Leonhardt et Cie.
(4) D. R. P. 73556, 11 Sept. 1893, Nietzki. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, 312.

On a réalisé une autre synthèse de thiazines en faisant réagir la β-naphtoquinone monosulfonée, sur les produits nitrosés des dérivés sulfonés de méthyl, éthyl, benzyl, dibenzylaniline, diphénylamine... en présence d'hyposulfite de soude ; cette dernière substance fixe du soufre et provoque ainsi la double soudure des deux molécules (1).

On peut employer non seulement les dérivés nitrosés mentionnés précédemment, mais aussi leurs produits de réduction, c'est-à-dire des paradiamines substituées (2) ainsi que toute une série de β-naphtoquinones sulfonées, telles que :

O, O, SO³H ; SO³H, O, O ; SO³H, O, O ; SO³H O, O ; SO³H O, O, SO³H ; SO³H O, O, SO³H

ou les naphtohydroquinones correspondantes (3). Ces colorants teignent la laine mordancée au chrome en nuances bleues pures, solides au foulon et à la lumière ; le produit dérivé de naphtohydroquinone sulfonée serait (4) :

$(CH^3)^2Az$ — S — ; — Az = ; OH ; =O (?)

Le groupe sulfo contenu dans le noyau naphtalique est éliminé en effet au cours de la réaction ; ces produits sont, par suite, peu solubles, et il faut les sulfoner ultérieurement ; avec les sulfoquinones renfermant le sulfo dans une autre position, il subsiste au contraire après la condensation. On peut d'ailleurs obtenir des produits sulfonés en partant, non pas de nitrosodiméthylaniline, mais des nitrosos sulfonés mentionnés plus haut, tels que la nitrosométhylbenzylaniline sulfonée et les nitrosos des amines secondaires sulfonées en général (5). On peut aussi remplacer les produits mentionnés ci-dessus par les colorants azoïques correspondants, formés par la combinaison du dérivé diazoïque avec les naphtols, dioxynaphtalines, amidonaphtols, et les combiner avec les dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires en présence d'hyposulfite de soude, ou avec les produits de condensation des hyposulfites et de ces amines nitrosées.

M. Lauth fait réagir sur la thiosulfamidodiméthylaniline, du diméthylmétamidophénol, il y a, dans ces conditions, élimination d'H^2S, et formation d'un bleu violet à caractère basique teignant la soie, la laine et le coton tanné en violet bleu. On peut expliquer cette réaction, en admettant qu'il se forme d'abord une indamine thiosulfonée, qui se décompose ensuite par une oxydation ultérieure ; le schéma suivant donne une idée de cette condensation :

$(CH^3)^2Az$(Cl)= ; S.SO³H ; = Az — ; HO ; $Az(CH^3)^2$ + H^2O + O

= SO^4H^2 + H^2S + $(CH^3)^2Az$(Cl)= ; — O — ; = Az — ; $Az(CH^3)^2$

Une réaction parallèle avec le même mercaptan et la métamidodiméthylaniline, donne une *eurhodine tétraméthylée* (6) :

$(CH^3)^2Az$; — Az — ; | ; — Az — ; $Az(CH^3)^2$

Ces faits sont curieux à noter, car on aurait pu *à priori* supposer qu'il se formerait des thiodérivés analogues au bleu méthylène, tels que :

$(CH^3)^2Az$(Cl)= ; — S — ; = Az — ; $Az(CH^3)^2$ ou $(CH^3)^2Az$(Cl)= ; — S — ; = Az — ; $Az(CH^3)^2$; OH

(1) D. P. A ; f. 6377, 25 Sept. 1893, Bayer et Cᵉ.
(2) D. P. A ; f. 6591, 7 Déc. 1893, Bayer et Cᵉ.
(3) D. P. A ; f 6610, 7 Déc. 1893. Bayer et Cᵉ.
(4) Br. franç. 227675. Bayer et Cⁱᵉ. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 249.
(5) Br. franç. 227675 Add. du 30 Mars 1893. Bayer et Cⁱᵉ. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 316.
(6) C. R. 1894, p. 473, Ch. Lauth.

Le brevet concernant le *bleu Capri* que l'on prépare, comme on sait, par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le diméthyl m.-amidocrésol, a été généralisé et développé. On obtient des produits analogues en condensant sur des *diamines* le *nitrosodialcoyl m.-amido paracrésol* (1), ou bien on oxyde le diméthyl m.amidocrésol avec la paraphénylènediamine ou l'amidodiméthylaniline (2). On peut aussi traiter le diméthyl-m.-amidocrésol par des *azoïques* susceptibles de fournir des paradiamines, tels que les amidoazobenzol ou toluol (3); on chauffe par exemple à 125-130° :

AzR², CH³ —, —O, Az.OH

10 p. HCl amidoazotoluol
4 p. diméthyl m.-amido-crésol
10 p. glycérine
2 p. 1/2 HCl à 30 %.

avec les azoïques de diméthyl-m.-amido-p.-crésol tels que :

R^2Az, OH, CH^3, —Az=Az—C^6H^5

on arrive au même résultat si on les chauffe avec des diamines, par exemple avec de la métaphénylènediamine (4). Les diverses marques de *bleu Crésyle* (Leonhardt) et de *bleu Capri* (Leonhardt) dépendent de ces brevets ; il en est peut-être de même du *vert Capri* (Leonhardt).

On a préparé un *bleu de Nil sulfoné*, en faisant réagir le nitrodiméthylmétaamidophénol sur les sulfonaphtylamines suivantes :

AzH², SO^3H — ; AzH², SO^3H — ; SO^3H AzH² ; AzH², SO^3H ; AzH², SO^3H

en milieu acétique (5) ; ces bleus acides ont vraisemblablement la formule :

$(CH^3)Az$ —, — O —, — AzH^2, — Az —

[SO^3Hen β_3, β_4 et α_4]
α_2, α_3

On peut d'ailleurs employer indifféremment les nitroso-diméthyl ou diéthyl m-amidophénols. A propos du bleu de Nil, signalons un procédé qui consiste à faire réagir la *naphtoquinone dichlorimide* (α) $C^{10}H^6 \langle {AzCl\ (1) \atop AzCl\ (4)}$ sur les *diacoyl m-amidophénols* (6).

MM. Grimaux et Cloez ont préparé la série des oxazines correspondant aux nitrosométhyl et éthyldiphénylamines que l'on ne connaissait pas encore.

R, C^6H^5 >Az—, — AzO, R = CH^3 ou C^2H^5

On forme ces dérivés nitrosés, en traitant les méthyl et éthyldiphénylamines par de l'acide nitreux en milieu très acide ; on obtient un bleu-vert basique qui fournit sur coton tanné une nuance très vive, en condensant le dérivé méthylé avec le diéthyl m-amidophénol ; ce serait (7) :

CH^3, C^6H^5 > Az =, Cl, — O —, = Az —, $Az(C^2H^5)^2$

(1) D. R. P. 74918. 14 Fév. 1893. Leonhardt et Cie.
(2) D. R. P. 69820. 28 Fév. 1893. Leonhardt et Cie. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 204.
(3) D. R. P. 71250. 28 Fév. 1893. Leonhardt et Cie.
(4) D. P. A. l. 7707. 24 Mai 1893. Leonhardt. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 267. — D. R. P. 75018, 13 Juin 1893. Leonhardt. — D. P. A. l. 7160, 20 Juin 1893. Leonhardt. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 269.
(5) D. R. P. 71147. 9 Mai 1893. Badische. — D. R. P. 74519. 11 Déc. 93. Badische.
(6) D. R. P. 74391. 2 Nov. 1893 ; Badische.
(7) D. R. P. 75127. 27 Juill. 1893. Soc. Mat. Color., St-Denis.

D'après des travaux récents, il semble que la plupart des oxazines possèdent la propriété de se condenser avec le *tétraméthyldiamidobenzhydrol*, en donnant des matières colorantes qui diffèrent de la couleur primitive. En exposant les faits au point de vue chronologique, on a commencé par faire réagir sur l'hydrol le bleu meldola (produit de condensation de la nitrosodiméthylaniline sur le β-naphtol) ; on chauffe pour cela :

31 p. bleu | 250 p. alcool | 27 p. hydrol

à 20 ou 30° avec ou sans acide acétique ; il se forme un bleu basique comme le bleu Meldola, mais moins rouge (1). On a ensuite fait réagir de même la *gallocyanine* (2), la *muscarine* (3), qui donnent en général sur laine chromée des produits plus bleus que les couleurs primitives ; on ne possède encore aucune donnée sur la constitution de ces matières colorantes.

Dans ces réactions, on peut remplacer les hydrols par les dérivés correspondants du méthane ; on emploie, par exemple, les produits suivants : diamidodiphénylméthane, diphényldiamidodiphénylméthane, diméthyldiamidoditolylméthane ou tétraméthyldiphénylméthane, et il se forme ainsi des leucodérivés ; on peut aussi condenser les hydrols avec les leucocomposés des oxazines. Ces deux méthodes sont représentées par les formules suivantes :

$$\begin{matrix}R^2AzC^6H^4\\R^2AzC^6H^4\end{matrix}\!\!>CH^2 + \underset{\text{Bleu meldola}}{C^{16}H^9AzO.AzR^2Cl} = \begin{matrix}R^2AzC^6H^4\\R^2AzC^6H^4\end{matrix}\!\!>CH - C^{16}H^8AzHO.AzR^2HCl$$

D'après la deuxième méthode, on aurait :

$$\begin{matrix}R^2AzC^6H^4\\R^2AzC^6H^4\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \underset{\text{leucobleu}}{C^{16}H^9AzHOAzR^2.HCl} = \begin{matrix}R^2AzC^6H^4\\R^2AzC^6H^4\end{matrix}\!\!>CH.C^{16}H^8AzHOAzR^2HCl + H^2O$$

en oxydant avec PbO^2, il se forme les mêmes produits que ceux obtenus avec les hydrols et le bleu Meldola (4).

Les dérivés sulfonés de la *naphtohydroquinone* dont nous avons eu l'occasion de parler dans le chapitre des thionines, conduisent également à des oxazines : si l'on fait réagir, en effet, les nitrosodialcoyl m-amidophénols sur ces substances, on aura des oxazines sulfonées de la forme :

R²Az — O — OH = O — Az = (SO³H)

Ces colorants teignent la laine chromée en nuances bleues pures et offrent une grande résistance au savon et à la lumière (5) ; on peut aussi partir des dérivés sulfonés des α, *β-amidonaphtols :*

OH OH — AzH² OH — OH AzH²

ou des acides carboxylés de la β-naphtohydroquinone, tels que les acides *β-naphtohydroquinone carboxyliques* obtenus avec les acides $\beta_1\beta_3$ et $\beta^1\beta^4$-oxynaphtoïques.

Nous avons souvent parlé des couleurs obtenues par la condensation d'amines aromatiques ou grasses, sur le bleu Meldola. Le produit nommé *Bleu méthylène nouveau GG* (Cassella) est obtenu en condensant de la diméthylamine et du bleu Meldola ; il est probable, sinon certain que c'est un bleu de Nil diméthylé :

$(CH^3)^2Az$ = — O — $Az(CH^3)^2$ | Cl = Az —

il se fixe comme le bleu méthylène sur coton au tannin en donnant un bleu très vert.

On a obtenu une nouvelle classe de produits, en faisant réagir les phénols ou leurs dérivés de substitution sur les oxazines. Ainsi, la gallocyanine et la résorcine donnent un produit de condensation, que l'on oxyde ensuite pour le transformer en couleur, et que l'on sulfone pour lui donner de la solidité (au lieu de resorcine, on peut employer le sulfonaphtol de Schaeffer, on obtient alors de suite un dérivé sulfoné). Ces matières colorantes sont solubles dans les

---

(1) D. R. P. 68381. 20 Déc. 1892. Bayer et Cie.
(2) D. P. A. d. 5534. 2 Janv. 1894. Durand et Huguenin.
(3) D. P. A. d. 5540. 2 Janv. 1894. Durand et Huguenin.
(4) Br. franç. 223450. Add. du 2 Août 1893. Bayer et Cie. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 248 et *Brevet principal*, p. 150.
(5) D. P. A. f. 6707. 18 Déc. 1893. Bayer et Cie.

alcalis avec des nuances variant du bleu au violet, et elles forment des laques violet-bleu avec les mordants métalliques (1).

Le *Tannin indigo* (Durand) est un dérivé sulfoné d'une matière colorante obtenue en condensant la nitrosodiméthylaniline avec de la *gallanilide* $C^6H^5AzHC^6H^2 \equiv (OH)^3$. M. Cazeneuve (*J. Ph. Ch.*, 1893, p. 529) a étudié cette matière colorante et lui attribue, après traitement bisulfitique, la constitution suivante :

$(CH^3)^2Az =$ [noyau] $— O —$ [noyau: OH, OH, SO^3Na, $COAzHC^6H^5$], $= Az —$, Cl

La *galloparatoluide* donne un produit tout à fait semblable.

Le *bleu de Gallamine* (Geigy), préparé, comme on sait, par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallamique, est peu soluble à l'eau ; pour augmenter sa solubilité, on le traite par du bisulfite de soude. Par contre, le produit préparé avec la *nitrosodiéthylaniline* est, fait intéressant à noter, beaucoup plus soluble dans l'eau ; il donne, sur laine chromée non pas un violet bleu comme le bleu de gallamine, mais un bleu pur ; sa constitution est (2) :

$(C^2H^5)^2Az =$ [noyau] $— O —$ [noyau: OH, OH, $COAzH^2$], $= Az —$, Cl

Ce produit se trouve dans le commerce sous le nom de *Bleu céleste* (Bayer) ; il teint la laine chromée, et se fixe sur coton comme la gallocyanine.

On obtient aussi des couleurs-mordants allant du bleu-violet au bleu-vert, par l'action des sels de diméthyl et de diéthylamidoazobenzol sur l'acide gallique, les éthers méthyl et éthyl-galliques, l'acide gallamique, l'acide gallanilique dans un milieu approprié tels que le méthylène, l'alcool, l'acide acétique glacial ; il se forme ainsi des couleurs genre gallocyanines (3). Les *bleus solides nouveaux F et H* (Bayer) sont des oxazines que l'on fixe sur tannin ; il en est de même du *Bleu Indamine N extra* (Meister).

Dans la série des azines, nous trouvons peu de faits nouveaux. On a préparé un noir violet basique en faisant réagir 1 molécule de quinone dichlorimide $C^6H^4 = (AzCl)^2$ sur 2 molécules de paraphénylène diamines en milieu alcoolique ou acétique à 60-80° (4), ou en oxydant 2 molécules d'amidodiméthylaniline et 1 molécule de p. ditolylmétaphénylène diamine $C^6H^4(AzH.C^6H^4.CH^3)^2$. Avec une solution aqueuse de bichromate de potasse à chaud on obtient un bleu azinique ; on peut aussi préparer d'abord le produit d'oxydation de 2 molécules d'amidodiméthylaniline et le faire réagir sur une molécule de métadiamine substituée (5).

On a obtenu aussi une azine donnant un bleu rouge sur coton tanné, avec la nitrosodiméthylaniline et le tétraphényltétramidodinaphtylméthane (6) :

$$CH^2 = \left[C^{10}H^5 \left\langle \begin{matrix} Az(C^6H^5)^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right. \right]^2$$

Enfin on a préparé des azines sulfonées qui teignent la laine en nuances variant du bleu au violet par la condensation de nitrosodiméthylaniline avec les dérivés sulfonés obtenus en traitant à 60-100° par de l'acide sulfurique à 66° les para et méta β dinaphtylphénylènes diamines : (7)

[noyau: $AzHC^{10}H^7(\beta)$, $AzHC^{10}H^7(\beta)$] [noyau: $AzHC^{10}H^7(\beta)$, $AzHC^{10}H^7(\beta)$]

Le *Bleu de naphtazine* (Dahl) dépend de ce brevet ; il résulte de la condensation de nitrosodiméthylaniline avec la β dinaphtylmétaphénylène diamine disulfonée, et possède probablement la constitution suivante :

(1) Br. franç. 231316. 4 Juill. 1893. Durand et Huguenin.
(2) Br. franç. 229625. 26 Avril 1893. Bayer et Cie. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 318.
(3) Br. franç. 227509. 28 Janv. 1893. Durand et Huguenin.
(4) D. R. P. 68875. 6 Janv. 1893. Aktiengesellschaft. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 168.
(5) D. P. A. A. 3123. 30 Juin 1893. Aktiengesellschaft. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 295.
(6) D. P. A. d. 5681. 4 Sept. 1893. Dahl et Cie.
(7) D. P. A. d. 5372. 30 Nov. 1893. Dahl et Cie.

$C^6H^4.AzH.C^{10}H^6.SO^3Na$

$(CH^3)^2Az$ — Az — Az — (SO^3Na)

Cl

Il donne sur laine non mordancée en bain acide des nuances bleu marine, et si l'on passe ensuite en bichromate, les teintures augmentent d'intensité et résistent au foulon.

Parmi ces produits, ceux qui ont trouvé un emploi industriel sont : le *Vert Capri* (Leonhardt), le *Bleu Crésyle* (Leonhardt), le *Bleu Méthylène nouveau GG* (Cassella), le *Bleu Naphtazine* (Dahl), le *Tannin Indigo* (Durand), le *Bleu céleste* (Bayer), les *Bleus solides F et H* (Bayer), le *Bleu Indamine N extra* (Meister).

3. — Dérivés de l'Anthracène

On a étudié d'une façon toute spéciale les dérivés nitrés de la série anthracénique. L'*anthrachrysone* :

HO — CO — OH — CO — OH — OH

qui, par elle-même, n'a aucune valeur, traitée par 3 à 4 parties d'acide sulfurique à 20 0/0 de SO^3, se transforme en une couleur qui est un dérivé disulfoné (1) : $C^{14}H^{16}O^6(SO^3Na)^2$.

Ce produit teint la laine non mordancée en jaune pur, la laine chromée en rouge brun, et la laine aluminée en orangé. Ce dérivé peut être nitré, il se transforme alors en *dinitroanthrachrysone disulfonée* (2) qui teint la laine non mordancée en brun. On peut aussi, dans ce produit, éliminer les deux groupes SO^3H, en chauffant son sel de sodium avec 4 à 5 parties d'un acide minéral dilué à 130-160° ; il se forme dans ces conditions une *dinitroanthrachrysone*, qui donne sur laine chromée un brun, sur alumine un brun orangé (3). Par contre, si l'on nitre l'anthrachrysone directement en milieu sulfurique, on obtient un dérivé *tétranitré :*

OH, AzO^2, AzO^2 — CO — OH, OH — CO — AzO^2, AzO^2, OH

qui teint la laine chromée en brun, l'alumine en brun Bordeaux (4). Cette tétranitroanthrachrysone donne par réduction des matières colorantes variant du vert au bleu. Si la réduction est faite en milieu alcalin, par exemple avec du sulfure de sodium, du glucose ou du sulfate ferreux, on obtient un produit qui teint la laine chromée en vert, tandis que si la réduction a lieu en milieu acide avec du zinc ou de l'étain, il teint en bleu gris ou en bleu (5). Cette réaction peut aussi être appliquée à la dinitroanthrachrysone disulfonée (6).

Nous avions vu dans une précédente revue que l'on prépare dans d'excellentes conditions l' -*nitroalizarine* en nitrant la benzoylalizarine ; cette même réaction a été appliquée aux anthra et flavopurpurines qui ont fourni les deux dérivés α-nitrés correspondants (7). On peut d'ailleurs, paraît-il, préparer l'α-nitroalizarine en nitrant directement entre 5° et 10° l'alizarine dissoute dans de l'acide sulfurique fumant, les rendements sont excellents, d'après M. Noelting, qui a répété le travail (8).

Si l'on traite l'alizarine dissoute dans de l'acide sulfurique concentré, par de l'acide nitrique ou ses sels, on n'obtient jamais d'une façon bien nette la β-*nitroalizarine* : le produit principal est surtout de la nitropurpurine ; par contre, si l'on traite dans les mêmes conditions l'*éther borique*, on obtient nettement et quantitativement ce β-dérivé. L'éther borique se prépare aisément, en ajoutant de l'acide borique à une dissolution d'alizarine dans l'acide sulfurique (9).

(1) D. R. P. 70803. 18 Avril 1893 ; Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 262.
(2) D. R. P. 70806. 18 Avril 1893. Farbwerke.
(3) D. R. P. 71964. 14 Juill. 1893. Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 299.
(4) D. R. P. 73605. 26 Oct. 1893. Farbwerke.
(5) D. R. P. 72552. 3 Août 1893. Farbwerke. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 303.
(6) D. R. P. 73684. 16 Oct. 1893. Farbwerke.
(7) D. R. P. 70515. 7 Avril 1893. Farbwerke.
(8) D. R. P. 74431. 21 Mars 1893. Farbwerke.
(9) D. R. P. 74562. 11 Déc. 1893. Bayer et C^{ie}.

Avec l'*éther arsénique*, il se forme, en opérant de même, la modification α ; ces réactions ont été appliquées à l'alizarine, à la flavo et à l'anthrapurpurine (1).

On a aussi préparé un dérivé sulfoné de l'α-nitroalizarine, en nitrant le dérivé benzoylé de l'alizarine monosulfonée (2). L'α-amidoalizarine est livrée dans le commerce sous le nom de *grenat d'alizarine R;* c'est l'isomère du *marron d'alizarine :* Il donne sur mordant d'alumine un bordeaux vif. *Le vert d'alizarine S* (Meister) est la combinaison bisulfitique de la dioxyanthra-α-quinoléine :

OH, OH, CO, CO, AzH^2

Grenat d'Alizarine

OH, OH, CO, CO, Az

Vert d'Alizarine.

un isomère du bleu d'alizarine qu'il ne faut pas confondre avec le *Vert d'alizarine* (Badische), qui est un dérivé du bleu d'alizarine. Ce vert S (Meister) donne avec le bisulfite de nickel et l'acétate de magnésie un beau vert, avec les mordants de chrome une nuance plus terne ; la combinaison bisulfitique est plus stable que celle de son isomère (bleu d'alizarine), il est donc nécessaire, pour le fixer, de vaporiser ou de faire bouillir plus longtemps (3). On a préparé les α-anthraquinoléines correspondant aux α-nitroanthra et flavopurpurines (4).

MM. Prud'homme et Rabaut, en traitant les amidoalizarines par de l'acide formique, ont préparé les *formamides* correspondantes ; ces produits sont vraisemblablement :

OH, OH, CO, CO, AzH.CHO

OH, OH, CO, CO, AzH.CHO

Chauffés à 150° avec de l'acide sulfurique, ils régénèrent l'amidoalizarine avec dégagement d'acide carbonique ; les alcalis provoquent la même décomposition avec formation de formiates ; soumis à la réaction de Prud'homme, ils donnent le bleu et le vert d'alizarine. La formamide teint les mordants d'alumine en orangé, ceux de chrome et de fer en brun, mais ces produits n'offrent pas d'intérêt industriel (5).

On obtient aussi des couleurs alizariques amidées qui teignent les mordants en bleu et en vert, si l'on fait réagir de l'AzH^3 sur des produits non amidés tels que les polyoxyanthraquinones renfermant au moins 4OH tels que les bordeaux, les cyanines, ou les polyoxyanthraquinoléïnes-quinones renfermant au moins 3OH ; l'AzH^3 réagit d'ailleurs également sur les produits de condensation des anthradiquinones avec les phénols (6). Ces produits amidés peuvent servir à la production d'alizarines cyanines ; il suffit, après oxydation, de décomposer les *produits intermédiaires*, en les chauffant avec de l'eau et des acides étendus (7).

Certains dérivés amidés de la série alizarique sont susceptibles d'être alcoylés ; ainsi l'α-amidoalizarine, les flavo et anthrapurpurines amidés, donnent des dérivés méthylés et éthylés qui teignent les mordants en nuances plus bleuâtres que les colorants primitifs : tandis que l'α-amidoalizarine donne sur alumine un rouge grenat, son produit éthylé teint en bordeaux très-bleuâtre (8).

Revenons à la série des produits nitrés ; on y a préparé des nitro-oxyanthraquinones solubles dans l'eau, en nitrant les bordeaux et les cyanines avec de l'acide nitrique ordinaire ; il est probable que l'on obtient dans ce cas des *nitropolyoxyanthradiquinones* (9).

Si l'on chauffe l'α-nitroanthraquinone en solution alcoolique avec des alcalis, elle se transforme en *éther d'α-oxyanthraquinone ;* on fait bouillir par exemple :

(1) D. R. P. 74598. 11 Déc. 1893. Bayer et Cie.
(2) D. R. P. 74212. 13 Nov. 1893 Farbwerke.
(3) *Die Ch. Ind.* 1893. p. 10. Erdmann.
(4) D. R. P. 70665. 7 Avril 1893. Farbwerke.
(5) *Bull. Soc. Chim.* 1893, p. 131. Prud'homme et Rabaut.
(6) D. R. P. 72204. 17 Juill. 1893. Bayer et Cie.
(7) D. R. P. 73942. 13 Nov. 1893. Bayer et Cie.
(8) D. R. P. 75076. 11 Janv. 1894. Bayer et Cie.
(9) D. R. P. 70780. 14 Avril 1893. Bayer et Cie.

1 partie nitroanthraquinone ; 1 partie soude caustique ; 10 parties de méthylène

et l'éther obtenu est ensuite facilement décomposé, lorsqu'on le chauffe avec des acides étendus (1) :

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3\cdot OCH^3 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3\cdot OH$$

La même réaction appliquée aux dinitroanthraquinones, donne les *nitrooxyanthraquinones* correspondantes (2).

Le *Bleu d'anthracène* (Badische) est obtenu, comme on sait en traitant la dinitroanthraquinone 1 5 par de l'acide sulfurique fumant ; d'après un brevet récent, l'addition d'acide borique augmenterait les rendements, la formation d'éthers boriques préservant les OH d'une action trop énergique et destructive ; on chauffe par exemple à 220-250° un mélange de :

10 parties dinitroanthraquinone 1-5; 15 parties acide borique; 300 parties acide sulfurique 66°.

On obtient ainsi dans de bonnes conditions de l'*hexaoxyanthraquinone*, de l'*hexacyanine*, et une certaine quantité d'autres colorants, qui teignent les mordants de chrome en bleu (3).

Nous avons vu que les dinitro et tétranitroanthrachrysones, réduites en milieu acide ou alcalin, donnent une série de nouveaux produits. La dinitroanthraquinone 1-5 :

$$AzO^2\cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3\cdot AzO^2$$

peut aussi être réduite en milieu alcalin ; on chauffe par exemple :

10 parties dinitroanthraquinone ; 100 parties sulfure de sodium ; 100 litres d'eau.

pendant 2 heures jusqu'à réduction complète, puis on isole le produit, et on le traite par de l'acide sulfurique fumant à 70 0/0 de SO^3 (4). La même réaction a été appliquée à la dinitroquinone α et à un nouveau produit dinitré nommé δ qui se forme concurremment avec les deux autres lorsqu'on nitre l'anthraquinone par la méthode de Böttger et Petersen (5).

On a aussi préparé un bleu d'anthracène, en traitant la dinitroanthraquinone 1-5 directement par de l'acide a 70 0/0 de SO^3 ; dans ces conditions, il y a formation d'un corps intermédiaire qu'il suffit de décomposer pour avoir la matière colorante (6).

$$OH\cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3\cdot OH$$

L'acide *anthraflavique* obtenu, comme on sait, en condensant en milieu sulfurique l'acide métaoxybenzoïque, donne des matières colorantes grises et bleues, lorsqu'on le traite par de l'acide sulfurique fumant ; ces produits sont susceptibles d'être sulfonés (7).

Nous avons encore à mentionner un procédé de préparation des alizarines cyanines par l'oxydation electrolytique du Bordeaux (8) et la préparation de β-*chloroanthraquinone*, obtenue en faisant réagir de l'anhydrique phtalique sur de la benzine monochloree en présence de Al^2Cl^6 ; il se produit d'abord de l'acide *chlorobenzoylbenzoïque*, que l on traite ensuite par SO^4H^2 pour obtenir la chloroquinone (9) :

$$C^6H^4\langle{}^{CO\diagdown C^6H^4.Cl}_{COOH}\longrightarrow C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^6H^3Cl$$

Les procédés de fabrication de l'alizarine ont généralement pour point de départ l'anthraquinone. On a pris récemment plusieurs brevets ayant pour objet la préparation des couleurs d'alizarines en partant d'*anthracènes mono* et *disulfonés*. — M. Liebermann avait déjà il y a quelques années, préparé le monosulfoanthracène β par réduction de la β sulfoquinone, et par sulfonation directe de l'anthracène il avait obtenu surtout les dérivés disulfonés χ et ρ correspondant, après oxydation et fusion, à l'*anthrarufine* et à la *chrysazine :*

(1) D. P. A. f. 6810. 25 Sept. 1893. Farbwerke ; D. P. A. 75054. 27 Déc. 1893. Farbwerke.
(2) D. R. P. 73860. 23 Oct. 1893. Farbwerke.
(3) Br. franç. 224740. 11 Sept. 1893. Bayer et Cie. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 152 et 277.
(4) D. P. A ; b. 13340 ; 22 Janv. 1894 ; Badische. — D. P A ; b. 13537 ; 22 Janv. 1894 ; Badische. — D. P. A; b. 14744 ; 22 Janv. 1894 ; Badische.
(5) D. R. P. 72685 ; 10 Août 1893 ; Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 303.
(6) D. P. A ; b. 13557 ; 22 Janv 1894 ; Badische.
(7) D. P. A ; f. 6245 ; 27 Nov. 1893 ; Farbwerke.
(8) D. R. P ; 74353 ; 30 Mai 1893 ; Bayer et Cie.
(9) D. P. A , f, 7098 ; 15 Janv. 1894 ; Farbwerke.

SO^3H SO^3H — CH — CH — → OH OH — CO — CO — SO^3H SO^3H — CH — CH — → OH OH — CO — CO —

Anthracène disulfoné χ Chrysazine Anthracène disulfoné ρ Anthrarufine

Le nouveau procédé consiste à traiter de l'anthracène par un acide sulfurique faible (53° à 54° B^6) à des températures variant de 130° à 140° ; dans ces conditions, il se forme de 55 à 60 0/0 d'anthracène monosulfoné β :

— CH — — CH — SO^3H

et des dérivés disulfonés α et β correspondant, après oxydation et fusion, à la *flavo* et à l'*anthrapurpurine :*

SO^3H — CH — — CH — SO^3H → OH — CO — — CO — OH OH

(α) Flavopurpurine

SO^3H — CH — — CH — SO^3H → OH — CO — — CO — OH OH

(β) Anthrapurpurine

Ces divers produits sulfonés sont transformés en quinones avec les oxydants usuels (1).

4° Dérivés acridiques

Nous avons peu de choses à dire sur ce chapitre ; on a continué à préparer des substances acridiques, en condensant des aldéhydes avec des produits méta-amidés. Le *tétraméthylpentamidophényldītolylméthane*, obtenu en faisant réagir une

$(CH^3)^2Az$ AzH^2 H^2Az $Az(CH^3)^2$ CH^3 — CH — CH^3 $C^6H^4AzH^2$

molécule de p-nitrobenzaldéhyde sur 2 molécules de m-amidodiméthylorthotoluidine, et en réduisant ensuite, donne, après élimination d'AzH^3, un nouveau dérivé acridique (2) de la série du *jaune* et de l'*orangé d'acridine* (Léonhardt) dont nous avons souvent parlé. Si, dans la préparation de ces matières colorantes, on remplace le tétra méthyltétramidodiphénylméthane par le *diméthyltétramidodiphénylméthane* ou par le *tolylphénylméthane*, il se forme des couleurs du même genre (3).

On a préparé, en partant de la fluorescéine, une couleur jaune offrant un certain intérêt ; lorsqu'on fait réagir à chaud AzH^3 sur de la fluorescéine, il y a formation d'un dérivé diamidé et imidé qui a déjà été signalé par R Meyer et Oppelt (4); mais il n'est pas intéressant en teinture, car il est presque insoluble dans l'eau. Lorsqu'on l'alcoyle, on le transforme en produits jaunes et orangés, qui fournissent de belles nuances sur coton tanné, et possèdent probablement la formule suivante :

H^2Az —AzH— AzH^2 — C — C^6H^4 O CO → H^2Az — Az — AzH^2 — C — C^6H^4—COOR

On peut préparer de la même façon des éthers d'acides diamidophénylacridinecarboxyliques alcoylés dans l'azote, par exemple le dérivé tétraméthylé (5).

---

(1) D. R. P ; 72226 ; 20 juil. 1893 ; Soc. mat. color. St-Denis. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 264.
D. R P. 73961 ; 5 oct. 1893 ; Soc. mat. color. St-Denis.
(2) D. R. P. 70065. 14 Mars 1893. Leonhardt et Cie. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 228.
(3) D. R. P. 7093?. 2 Mai 1893. Leonhardt et Cie. — D. R. P. 71362. 16 Mai 1893. Leonhardt et Cie.
(4) *Berichte*, 21 p 3376. R. Meyer et Oppelt.
(5) D. R. P. 73334. 9 Oct. 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 264. — D. P. A. b. 15427. 5 Mars 1894. Badische.

5° — Indulines

Dans la série des indulines solubles, on a préparé quelques produits nouveaux, en chauffant de la *diamidothiodiphénylurée* avec des monamines ou des diamines en présence d'acides (1); par exemple un mélange de : 20 p. thiourée ; 60 p. benzidine ; 40 p. d'acide chlorhydrique ; à 180° donne un bleu vert ; la fusion de : 20 p. de thiourée ; 30 p. d'aniline 40 p. d'acide chlorhydrique, à 150-160° fournit un bleu plus rouge ; ces produits n'ont pas, croyons-nous, trouvé d'emplois industriels. On a préparé aussi des indulines solubles, en chauffant à 160-190° de la p-phénylène diamine et ses sels avec les deux nitronaphtylamines suivantes (2) :

AzH^2, AzO^2 — AzH^2, AzO^2

Nous avions parlé l'année dernière d'une série d'indulines alcoylées à l'azote obtenues au moyen des eurhodines, et dont le type le plus simple a pour formule :

$C^6H^5Az =$ — $= Az -$ / $- Az -$ / CH^3

Ces indulines peuvent être aussi obtenues, en employant l'eurhodine $C^{16}H^{11}Az^3$, au lieu de l'eurhodine $C^{17}H^{13}Az^3$ ou en partant d'eurhodol $C^{17}H^{12}Az^2O$ au lieu de $C^{16}H^{10}Az^2O$ (3), et l'on a préparé des dérivés sulfonés de cette série, soit en condensant, par exemple, la β-naphtoquinone avec de l'acide sulfanilique (4), soit en sulfonant directement l'induline correspondant à la phényleurhodine ($C^{24}H^{19}Az^3$) (5).

Comme il est très important de pouvoir livrer aux consommateurs des indulines à l'état de dissolution, on a préparé des solutions nouvelles, en chauffant diverses indulines à l'alcool avec de l'acétique glacial à l'ébullition pendant 8 à 10 heures, puis on distille l'acide acétique, et on obtient une pâte acétique susceptible d'être employée en impression comme le bleu d'acétine ; ce produit est nommé *Acétinduline* (Meister) ; on imprime le coton avec de l'acide tartrique et du tannin, puis on passe en émétique après vaporisage (6).

Dans la série naphtalénique, mentionnons les rosindons sulfonés, préparés en chauffant les phénylrosindulines sulfonées 1. 2. 4. 6 et 1. 2. 4. 7 avec de l'eau et des acides étendus à 150-250° (7).

SO^3H-, $=Az-$, $-Az-$, C^6H^5, AzC^6H^5 → SO^3H-, $=Az-$, $-Az-$, C^6H^5, O

SO^3H-, $=Az-$, $-Az-$, C^6H^5, AzC^6H^5 → SO^3H-, $=Az-$, $-Az-$, C^6H^5, O

Continuant leurs belles recherches sur les indulines, MM. Fischer et Hepp ont préparé une couleur analogue au *rose de Magdala* (8), en chauffant la benzol-azo-α-naphtylamine avec 3 parties de phénol à 120°-130° ; comme, d'autre part, on obtient du rose de Magdala, en faisant réagir à 130° du phénol sur de l'amido-azo-naphtaline, ces deux substances sont très voisines. On a nommé le premier de ces produits *rouge de naphtyle*, et voici leurs formules qu'il est intéressant de mettre en regard du violet et du bleu de naphtyle dont nous avons déjà parlé :

(1) D. R. P. 69785. 28 Fév. 1893. Rohner. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 204.
(2) D. P. A. g. 7327. 27 Juill. 1893. Soc. p. l'Ind. Chim. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 301.
(3) D. R. P. 71666. 16 Mai 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1894, *Brevets*, p. 266.
(4) D. R. P. 71665. 16 Mai 1893. Badische. *Mon. Scient.*, 1893, *Brevets*, p. 266.
(5) D. R. P. 75017. 8 Janv. 1894. Badische.
(6) D. P. A. f. 6619. 2 Janv. 1894. Farbwerke.
(7) D. R. P. 72343. 27 Juill. 1893. Kalle et Cie. *Mon. Scient.* 1893, *Brevets*, p. 302.
(8) *Berichte*, 26, p. 2235. Fischer et Hepp.

Avec l'eau oxygenée, il réagit en se réduisant, et en décomposant l'eau oxygenée :

$$C^6H^5IO^2 + 2H^2O^2 = C^6H^5I + 2H^2O + 2O^2.$$

Par l'action de l'acide nitrique fumant, il se réduit et se nitre en même temps, de sorte que le produit de la réaction est le benzène iodoparanitré $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} I \\ AzO^2 \end{matrix} \right.$. Enfin, il déplace l'iode dans une solution acidulée d'iodure de potassium (4 atomes d'iode pour chaque molécule). D'après cette méthode, M. Willgerodt a préparé et étudié les homologues de ces dérivés intéressants: les iodoso et les iodotoluènes (o. et p.) et les substitués bromés, chlorés et nitrés, les iodoso-naphtalènes α et β.

De l'autre côté, M. V. Meyer et ses élèves ont étudié les dérivés iodoso et iodo des acides carboxyliques.

Pour la préparation de l'acide o-iodoso benzoïque, ils ont trouvé d'autres méthodes: l'oxydation de l'acide benzoique o-iodé, par le permanganate de potasse, et la transformation de l'iodochlorure correspondant $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ ICl^2 \end{matrix} \right.$ par un alcali. L'acide iodoso-benzoïque pur est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, et presque insoluble dans l'éther. Il cristallise en aiguilles incolores. Dans les alcalis et les carbonates, il se dissout facilement ; la solution est d'une coloration jaune intense. Les auteurs ont préparé et étudié différents sels de cet acide ; mais ils n'ont pas réussi à en préparer les éthers. En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers la solution de l'acide dans l'alcool *éthylique* absolu, il se dégage du chlore, et le produit de la réaction est l'acide benzoïque ortho-iodé. Si l'on remplace l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, il se forme l'acide iodosobenzoique anhydre $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} IO & OI \\ CO\text{-}O\text{-}OC \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$. Le sel d'argent de l'acide, en contact avec l'iodure de méthyle, se décompose avec détonation. Même en partant du iodochlorure de l'éther de l'acide benzoïque, on n'obtient pas l'éther de l'acide iodoso, parce que la soude le transforme déjà à froid en acide iodosobenzoïque et alcool, d'après la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COOC^2H^5 \\ ICl^2 \end{matrix} \right. + 2NaOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COOK \\ IO \end{matrix} \right. + 2NaCl + C^2H^5OH.$$

Les alcalis aqueux réagissent très peu sur l'acide iodoso ; après une ébullition de quelques heures, la plus grande partie de l'acide reste inaltérée, un peu d'acide se réduit en acide benzoïque iodé, et la solution contient de l'iodate alcalin. La soude alcoolique le transforme en acide salicylique, d'après la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} IO \\ COOH \end{matrix} \right. + NaOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} \right. + INa + O$$

L'oxygène ne se dégage pas, mais il oxyde l'alcool en aldéhyde.

L'éthylamine réagit dans le même sens.

L'acide iodoso donne avec l'acide acétique anhydre un dérivé acétylé $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COOOC.CH^3 \\ IO \end{matrix} \right.$ Cette réaction ainsi que le caractère acide faible concorderaient avec la formule (II) $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} I \\ CO \end{matrix} \right\rangle \!\! \begin{matrix} \diagup OH \\ \\ \diagdown \, \end{matrix} O$, parce qu'on ne connaissait pas des dérivés acétylés des acides carboxyliques de la série aromatique ; mais les auteurs ont demontré que l'acide dimétylparaamidobenzoïque forme aussi un dérivé acéylé. Le problème de la constitution de l'acide iodoso attend donc encore sa solution définitive.

Les isomères de la série méta ou para, ne forment des dérivés iodoso, ni par oxydation, ni par transformation des iodochlorures. Cette dernière réaction, donnant dans la série ortho nettement l'acide iodoso, va, pour les isomères, dans le sens suivant :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} ICl^2 \\ COOH \end{matrix} \right. + 2NaOH = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} I \\ COOH \end{matrix} \right. + NaCl + NaOCl.$$

Il semble que par remplacement d'un atome d'hydrogène dans le benzine iodé C^6H^5I, en position méta ou para par le groupe carboxylique, elle perde la faculté de se transformer en un dérivé iodoso. Cette conclusion se justifie aussi pour les acides toluiques iodés.

CH_3 / I / COOH (α) et CH_3 / I / COOH (β)

Le premier ne forme pas de dérivé iodoso, le second donne facilement un dérivé iodoso, qui se comporte comme l'acide iodoso-benzoïque. Ces faits parleraient en faveur de la formule (II) pour la constitution des acides iodoso, mais MM. V. Meyer et P. Askenasy ont démontré qu'en introduisant un groupe nitro dans l'acide benzoïque para-iodé, il devient susceptible de se transformer en iodoso. Nous avons vu que l'acide benzoïque para-iodé ne s'oxyde

pas par l'acide nitrique, mais se laisse nitrer. En faisant bouillir cet acide nitré avec l'acide nitrique fumant, il se forme un produit jaune foncé, insoluble dans presque tous les dissolvants ordinaires, de la formule $C^6H^3\begin{cases}AzO^2\\IO\\COOH\end{cases}$, qui se comporte comme l'acide iodoso-benzoïque.

Ce dérivé subit par l'action de la soude alcoolique, une très remarquable transformation : il donne nettement l'acide nitrobenzoïque iodé, l'acide iodique, et l'acide métanitrobenzoïque :

$$2C^6H^3\begin{cases}IO\\AzO^2\\COOH\end{cases} + 3NaOH = H^2O + NaIO^3 + C^6H^3\begin{cases}I\\AzO^2\\COOH\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}AzO^2\\COOH\end{cases}$$

Cette réaction permet l'élimination de l'iode dans l'acide nitrobenzoïque iodé, sans attaquer le groupe nitro. De la même manière, on obtient l'acide nitro-iodosotoluique, en partant de l'acide toluique iodé α.

L'acide téréphtalique iodé [formule : noyau benzénique portant COOH, I, COOH] contenant deux groupes carboxyliques, l'un en position ortho, l'autre en position méta, il était intéressant de l'étudier, pour voir si c'est l'influence du groupe carboxylique en ortho, ou celle du groupe en méta qui prédomine. Mais les essais pour préparer cet acide n'ont pas réussi au commencement. En partant de l'acide amidotéréphtalique, on ne parvient pas à obtenir le dérivé iodé, d'après la réaction de Griess ; au lieu du dérivé iodé, on obtient le dérivé hydroxylé. M. Abbes a obtenu l'acide cherché, en oxydant l'acide p.-toluique méta-iodé. L'acide téréphtalique iodé se transforme en iodoso d'après les méthodes indiquées. Le dérivé iodoso se comporte comme un acide monobasique ; même en présence d'un excès d'alcali, il forme des sels ne contenant qu'un atome d'un métal monovatent.

Les acides iodoso peuvent être transformés en acides iodo par oxydation avec le permanganate de potasse en solution alcaline. La réaction n'est pas nette ; il se forme de l'acide iodé, et une partie de l'acide iodoso reste inattaquée. On élimine l'acide iodé par extraction à l'éther. La séparation des acide iodoso et iodo est basée sur la stabilité du sel ammoniacal de l'acide iodo. Si l'on évapore à sec la solution des sels ammoniacaux de ces deux acides, le résidu contient l'acide iodoso libre, et le sel ammoniacal de l'acide iodo. En traitant par l'eau froide, l'acide iodoso reste insoluble, et le sel de l'acide iodo se dissout. L'acide sulfurique en sépare l'acide iodo pur. L'acide iodo-benzoïque cristallise en aiguilles incolores qui se décomposent vers 230° avec une forte détonation. Il est un acide fort. Sa constitution correspond à la formule $C^6H^4\begin{cases}IO^2\\COOH.\end{cases}$

Dans une solution acidulée d'iodure de potassium, il déplace l'iode (4 at. pour chaque molécule). Chauffé avec la soude caustique, il se décompose en acide iodique et en acide benzoïque d'après la formule

$$C^6H^4\begin{cases}IO^2\\COOH\end{cases} + NaOH = C^6H^5COOH + NaIO^3$$

Par l'action de l'alcool méthylique et l'acide chlorydrique gazeux, il forme le même produit que l'acide iodoso, c'est-à-dire l'acide iodoso-benzoïque anhydre

$$C^6H^4\begin{cases}IO \quad\quad\quad OI\\CO-O-CO\end{cases}C^6H^4$$

L'alcool éthylique donne dans les mêmes conditions l'acide benzoïque iodé.

Tous ces faits démontrent que le groupe iodoso I=O a un caractère basique pas aussi fort que le groupe amido, mais tout à fait prononcé ; l'iodosobenzène forme des sels caractéristiques, l'acide iodosobenzoïque est un acide faible analogue à l'acide amidobenzoïque. Le caractère basique de l'iode trivalent se manifeste d'une manière encore plus surprenante dans les combinaisons iodonium, tout récemment découvertes par V. Meyer et ses élèves.

MM. V. Meyer et Ch. Hartmann sont partis de l'idée de préparer le corps HI=O, en scindant l'iodosobenzène :

$$C^6H^5IO + H.OH = C^6H^5OH + HIO$$

Pour effectuer cette réaction, ils ont traité l'iodosobenzène par l'acide sulfurique dilué. Comme nous avons vu, l'iodosobenzène se dissout dans l'acide sulfurique, en formant un sel. Si l'on évapore cette solution, et qu'on chauffe quelque temps au bain-marie, elle ne réagit plus sur l'iodure de potassium en déplaçant de l'iode, et contient une autre base possédant des propriétés tout à fait différentes. Les auteurs n'ont pas réussi à préparer la nouvelle base à l'état libre, mais ils ont obtenu sans difficulté des sels caractéristiques. Au lieu de travailler comme ci-dessus, on introduit l'iodosobenzène peu à peu dans l'acide sulfurique concentré en excès (pour 1 partie d'iodoso 15 p. d'acide sulfurique). La solution se colore en brun sale, et

par *millimohr* (1) 0gr022916 de HCl, et une liqueur d'ammoniaque approximativement normale, dont un volume correspondait à 1.54 de la liqueur acide. Voici les résultats ;

1er ECHANTILLON. — BICARBONATE

Substance pesée	HCl C.C.	AzH^3 C.C.	HCl neutralisé par la substance	Bicarbonate correspondant	Bicarbonate %
0 gr. 9932	25.00	3.27	19.95	0 gr. 9913	99.79
1 gr. 0752	25.00	2.24	21.50	0 gr. 0680	99.31

2me ECHANTILLON. — CARBAMO-CARBONATE

Substance pesée	HCl C.C.	AzH^3 C.C.	HCl neutralisé par la substance	Carb.-carbonate correspondant	Carb.-carbonate %
0 gr. 9822	32.00	1.95	29.00	0 gr. 9552	97.25
1 gr. 0622	35.00	2.70	30.84	1 gr. 0400	98.81

On remarquera le peu de concordance des essais du premier groupe,et surtout de ceux du second. Les dosages ont été effectués chaque fois sur un seul morceau du sel, pesé en tube fermé, et dissous immédiatement dans l'acide mesuré d'avance ; les titrages ayant été effectués avec le plus grand soin et, de plus, dans des conditions absolument identiques, au moyen de burettes exactement contrôlées, ces différences ne peuvent s'expliquer que par l'absence d'homogénéité des produits, non-homogénéité qui est plus ou moins indiquée par les couches qui les constituent.

Les différences entre les teneurs trouvées et 100 s'expliqueraient : pour le bicarbonate, par la présence d'humidité, pour le sesquicarbonate, par celle de bicarbonate.

Afin de m'assurer que les différences trouvées ne provenaient pas, ne fût-ce qu'en partie, du mode de dosage choisi, j'ai fait l'expérience suivante : 5gr1175 de bicarbonate ont été dissous, et la solution amenée au volume de 100 c.c.; puis j'ai prélevé au moyen d'une même pipette contrôlée,deux portions égales, de 20 c.c. chacune, de la solution, et je les ai traitées comme dans les autres essais.

Substance employée	HCl C.C.	AzH^3 C.C.	HCl neutralisé par la substance	Bicarbonate correspondant	Bicarbonate %
1 gr. 0235	25.10	2.95	20.56	1 gr. 0220	99.84
1 gr. 0235	25.10	2.95	20.56	1 gr. 0220	99.84

Ces résultats absolument concordants, démontrent l'exactitude du procédé de dosage employé, et par conséquent, celle de l'opinion émise plus haut sur la non-homogénéité des produits analysés.

Il existe donc dans le commerce, sous le nom de carbonate d'ammoniaque, deux produits différents. Je crois utile d'attirer sur ce point l'attention, non seulement des analystes, mais aussi des photographes qui emploient le carbonate ammonique dans la composition de leurs développateurs.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Liège.

13 Avril 1894.

(1) Je désigne sous le nom de *mohr*, le volume occupé par la quantité d'eau, à la température de 15°C, à laquelle fait équilibre dans l'air sec, à cette même température et à la pression atmosphérique normale de 760 millimètres, un poids de un kilogramme en laiton de densité = 8. Le *millimohr* ne diffère du centimètre cube conventionnel de Mohr, que par la température admise : 15°C. au lieu de 14° R. — Voir mon *Traité de Chimie analytique minérale* § 69, p. 54.

SUR LES BASES IODIQUES [1]

Par **M. Eliasberg**, Assistant à l'École de Chimie de Mulhouse.

En 1892, V. Meyer et W. Wachter ont fait la belle découverte qu'en traitant l'acide benzoique ortho-iodé par l'acide nitrique fumant, il se forme un dérivé de la formule $C^6H^4IOCOOH$, ne contenant pas d'azote, mais ayant un atome d'oxygène de plus que l'acide ortho-iodé benzoique. Le nouveau dérivé est un fort oxydant, il déplace l'iode d'une solution acidulée d'iodure de potassium (2 atomes d'iode pour chaque molécule), il dégage du chlore avec l'acide chlorhydrique fumant, et, chose étrange, le caractère acide s'est affaibli par l'addition de l'oxygène. Le nouvel acide se dissout dans le carbonate de soude, dans l'ammoniaque, mais le nitrate d'argent déplace l'acide libre de la solution ammoniacale ; le sel de baryum se décompose par l'acide carbonique, et sa constante électrique est $K = 0.00006$, tandis que pour l'acide o.-iodobenzoïque, la constante est $K = 0.132$. Quant à la constitution de cet acide, les auteurs admettent la formule $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} IO \\ COOH \end{matrix} \right.$ ou la formule tautomérique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} I \\ CO \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}$

En désignant le groupe $I = O$ (analogue au groupe-nitroso $Az = O$) par iodoso, ils appellent le nouveau dérivé acide iodoso-benzoique.

Cette découverte a rappelé l'attention de M. Willgerodt sur les iodochlorures de la série aromatique $RICl^2$, découverts par lui en 1886 [2]. On obtient ces dérivés, en faisant réagir le chlore sur les dérivés iodés de la série aromatique dissous dans le chloroforme. Dans ces produits, les deux atomes de chlore peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, on n'a qu'à les traiter par un alcali. La réaction $RICl^2 + 2MeOH = RIO + 2MeCl + H^2O$ s'effectue le mieux en broyant les iodochlorures avec l'alcali pendant quelques heures. L'iodosobenzène, les homologues et les dérivés substitués, obtenus par cette méthode, sont des masses amorphes d'un jaune clair ; ils sont solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, presque insolubles dans tous les autres dissolvants organiques. La solution aqueuse de ces dérivés a un réaction neutre, mais ils se dissolvent dans les acides et forment des sels. Ainsi l'iodosobenzène se dissout dans l'acide acétique glacial ; par évaporation de la solution, on obtient de jolis cristaux de l'acétate :

$$C^6H^5I\left[O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right]\begin{matrix} OOCCH^3 \\ OOCCH^3 \end{matrix} = C^6H^5I \left\langle \begin{matrix} OOCCH^3 \\ OOCCH^3 \end{matrix} \right.$$

Cet acétate est soluble dans le benzène, le chloroforme, l'acétone.

La solution dans des véhicules indifférents, préparée à froid, a une réaction neutre ; quand on la chauffe, la réaction devient acide. L'acide propionique, l'acide butyrique, donnent des sels analogues. L'acide chlorhydrique transforme l'iodosobenzène en phényle-iodochlorure, qui a servi pour la préparation de ce dérivé. Les iodochlorures peuvent donc être envisagés comme les chlorydrates des dérivés iodoso. L'acide nitrique donne un nitrate cristallisable, l'acide chromique un sel $C^6H^5I \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CrO^2$. L'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique la dissolvent également, mais les sels correspondants ne sont pas cristallisables. Outre le caractère basique, l'iodosobenzène possède encore les propriétés d'un oxydant. Dans une solution acidulée d'iodure de potassium, il déplace l'iode ; en le chauffant avec l'acide formique, on obtient un dégagement d'acide carbonique ; sa réaction avec l'aniline est accompagnée d'une forte détonation.

L'iodosobenzène est susceptible d'une transformation très remarquable. Quand on la chauffe quelque temps au bain-marie, la coloration jaune disparaît, et le dérivé iodoso est transformé par oxydation et réduction moléculaire simultanée, en benzène iodé C^6H^5I, et en un nouveau dérivé $C^6H^5IO^2$ appelé iodobenzine par analogie avec $C^6H^5AzO^2$ — nitrobenzine : $2C^6H^5IO = C^6H^5I + C^6H^5IO^2$.

Le nouveau dérivé est tout à fait neutre, il est presque insoluble dans tous les véhicules organiques ; il se dissout dans l'eau et dans l'acide acétique, et cristallise quand on évapore les solutions. Les cristaux se décomposent à 230° avec détonation. Il a les propriétés d'un oxydant analogues à celles d'un hyperoxyde. Avec l'acide chlorhydrique, il donne le chlorhydrate de l'iodosobenzène et dégage du chlore :

$$C^6H^5IO^2 + 4HCl = C^6H^5ICl^2 + Cl^2 + 2H^2O.$$

(1). V. Meyer et W. Wachter (*Berichte*, xxv, 1892, p. 2632). — V. Meyer et Ch. Hartmann (*Ber.*, xxvi, 1893, p. 1727). — V. Meyer et P. Askenasy, (*Ber.*, xxvi, 1893, p. 1354 et 2118). — C. Willgerodt, (*Ber.* xxv, 1892, p. 3495.) — *Ber.*, xxvi, 1893, p. 357-1507-1532-1802-1947). — E. Kloeppel (*Ber.*, xxvi, 1893, p. 1733). — L. S. Allen. *Ber.*, xxvi, 1893, p. 1139). — H. Abbes, (*Ber.*, xxvi, 1893, p. 2951). — V. Meyer et Ch. Hartmann (*Ber.*, xxvi, 1894, p. 426 et p. 502. — (2). Journal f. pr. Chimie N. F. 33, p. 154.

Az — Az — C^6H^5 — AzH — AzH^2

Rouge de Naphtyle

Az — Az — $C^{10}H^7$ — AzH — AzH^2

Rose de Magdala

Az — Az — C^6H^5 — AzH — $AzHC^6H^5$

Violet de Naphtyle

Az — Az — C^6H^5 — AzC^6H^5 — $AzHC^6H^5$

Bleu de Naphtyle

En réalisant la synthèse de la *phénomauvéine*, les mêmes auteurs arrivent à la conclusion que les mauvéines sont des indulines symétriques. En effet, l'induline préparée en faisant réagir la nitroso-aniline sur la diphénylmétaphénylènediamine, et que l'on avait nommée *B-4 anilidorosinduline*, est identique avec la phénomauvéine ; la symétrie des mauvéines se trouve ainsi établie, et la phénomauvéine ne peut avoir que l'une des deux constitutions suivantes :

AzH^2 — Az — Az — C^6H^5 — $=AzC^6H^5$

$AzH =$ — Az — Az — C^6H^5 — $AzHC^6H^5$

La deuxième semble préférable. La différence entre les indulines et les mauvéines, consiste en ce que les mauvéines ont une structure symétrique, et les indulines une structure asymétrique ; dans les deux cas, elles renferment le squelette :

= — Az — Az — R

L'*Indazine*, obtenue comme on sait, en faisant réagir de la nitrosodiméthylaniline sur de la diphénylmétaphénylène diamine est donc de la *diméthylphénomauvéine* ; de plus, en faisant réagir le nitrosophénol sur cette même diphénylmétaphénylène diamine, on a obtenu le *Mauvindon* absolument analogue au *Rosindon* de la série naphtalénique et au *Benzolindon* :

O= — Az — Az — C^6H^5

Benzolindon

O= — Az — Az — C^6H^5 — $AzHC^6H^5$

Mauvindon

La grande analogie des mauvéines et des safranines rend probable la symétrie des groupes amidogènes dans les safranines, ce qui ressort de la synthèse de la phénosafranine et de la mauvéine avec la nitrosoaniline et la nitrosodiphénylamine (1).

On a d'ailleurs réalisé directement la transformation des safranines en indulines (2). En partant d'*Aposafranine* $C^{18}H^{14}Az^3Cl$, produit obtenu en enlevant un groupe AzH^2 à la phénosafranine, et en chauffant ce corps pendant quelques heures au bain-marie avec 2 1/2 parties d'aniline, il se forme nettement de l'induline $C^{18}H^{13}Az^3$ qui est le représentant le plus simple de la série indulinique :

Az — Az — Cl — C^6H^5 — AzH^2 = Az — Az — C^6H^5 — $=AzH + HCl$

Aposafranine — Induline

La transposition a lieu, comme on voit, avec élimination de HCl, la molécule passe de la forme orthoquinonique à la forme paraquinonique.

Cette réaction est des plus intéressantes, car elle permettra assurément d'expliquer bien des faits relatifs à la formation des indulines et des safranines, ainsi que rapports de ces deux classes de produits.

(*A suivre.*)

(1) *Berichte*, 26 p. 1194. Fischer et Hepp. (2) *Berichte*. 26 p. 1655; Fischer et Hepp.

SUR LA COMPOSITION DU CARBONATE AMMONIQUE DU COMMERCE

Par **M. L.-L. De Koninck**

Professeur à l'Université de Liège.

La composition du carbonate d'ammoniaque commercial a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. On admet généralement pour ce produit, qui se présente en morceaux grossièrement rectangulaires, à texture cristalline, la formule :

$$HAzH^4CO^3, AzH^4CO^2AzH^2,$$

c'est-à-dire qu'on le considère comme une combinaison de carbonate acide et de carbamate d'ammonium. Cette composition a été établie par les travaux de différents auteurs, notamment de *Divers* (1), et en dernier lieu par les analyses très détaillées de *H. Vogler* (2).

On désigne fréquemment le sel en question sous le nom de sesquicarbonate, répondant à l'idée que l'on se faisait anciennement de sa constitution représentée par la formule :

$$HAzH^4CO^3, (AzH^4)^2CO^3$$

Celle-ci ne diffère de la précédente que par une molécule d'eau ; elle représente le sel comme une combinaison moléculaire du carbonate ammonique acide avec le carbonate neutre.

Ayant eu besoin d'une liqueur normale de carbonate d'ammoniaque, je fis la solution en me basant sur la première formule, à raison de $39^{grs}19$ par litre, quantité qui représente le poids normal (3) du sel, considéré au point de vue de l'anhydride carbonique dont il contient les éléments, 39,19 étant le quart du poids moléculaire.

Pour m'assurer de l'exactitude du titre, je soumis ma solution à une détermination alcalimétrique, par une liqueur titrée d'acide chlorhydrique, employée en excès, et titrage en retour de cet excès par l'ammoniaque, après élimination de l'anhydride carbonique, par ébullition dans un petit ballon garni d'un réfrigérant à reflux ; indicateur employé : la diazorésorcine (4).

A mon grand étonnement, mon titrage ne me fournit qu'environ les deux tiers de la quantité d'ammoniaque que j'aurais dû trouver d'après la formule admise pour le produit.

Le sel employé paraissait donc devoir être, non la combinaison de bicarbonate et de carbamate, à la molécule de laquelle correspondent trois molécules d'ammoniaque, mais simplement du carbonate acide. En refaisant mes calculs, dans l'hypothèse que le produit employé était ce dernier sel, j'obtins en effet, comme résultat de mon dosage, un chiffre qui répondait d'une manière satisfaisante à la quantité mise en œuvre.

Je me suis décidé, en conséquence, à soumettre le produit employé à une étude plus attentive, et à le comparer à un échantillon provenant d'un autre fournisseur et d'aspect un peu différent.

Le carbonate d'ammoniaque en question se présente, comme c'est habituellement le cas pour le sel du commerce, en blocs irrégulièrement rectangulaires, de 4 à 5 centimètres de long, sur 2 à 3 centimètres dans les autres sens ; la texture en est très nettement cristalline, moins fibreuse que celle du carbonate ordinaire (sesquicarbonate), mais montrant cependant des indices de couches successives, comme dans les substances obtenues par sublimation ; le sel n'est ni effleuri, ni efflorescent ; le peu de poussière qui couvre les morceaux n'y adhère pas, et semble résulter seulement du frottement. Lorsqu'on ouvre le flacon qui le contient, il s'en dégage une odeur d'ammoniaque au moins aussi intense, me semble-t-il, que celle donnée par le produit ordinaire, dans les mêmes conditions.

Un flacon sec dans lequel on l'enferme, se couvre assez rapidement de gouttelettes aqueuses ; ce phénomène ne se manifeste pas avec le carbamo-carbonate ou sesquicarbonate d'ammoniaque. Celui-ci reste parfaitement sec, il s'effleurit rapidement à la surface des morceaux, en perdant sa translucidité, et présente dans la cassure, une structure nettement fibreuse.

J'ai soumis les deux échantillons d'aspect différent, à des essais alcalimétriques exécutés comme il est dit plus haut. J'ai employé une liqueur titrée d'acide chlorhydrique, contenant

(1) *Journal of the chem. Soc.*, série VIII, p. 171 et 359, 1870.

(2) *Zeitschrift für anal. Chem.* XVII, 451, 1878.

(3) Le poids normal selon M. le Prof. *Cl. Winckler* est le poids de la substance qui équivaut à *un gramme* d'hydrogène.

(4) La *diazorésorcine*, qui paraît être identique avec le produit vendu sous le nom de *Lacmoïde*, est employée depuis plusieurs années dans mes laboratoires sur la proposition de mon ancien assistant, M. le Prof. *A. Crismer*. Je la considère comme le meilleur indicateur pour les titrages dans lesquels intervient l'ammoniaque en l'absence d'acides organiques. Voir mon *Traité de Chimie analytique minérale*, § 283, p. 236.

Bien que plus sensibles à la lumière que les sels de manganèse, les sels de cobalt paraissent cependant moins intéressants, à cause de l'altérabilité assez rapide de la couche sensible, et du peu d'étendue de la gamme de couleurs qu'ils permettent d'obtenir.

Un brevet a été délivré en Allemagne à J. North, de New-York, pour la photographie au moyen de l'acide gayarétique.

Cet acide $C^{20}H^{26}O^{4}$, qui se trouve dans la résine de gayac, se métamorphose sous l'influence de la lumière en acide gayaconique $C^{19}H^{22}O^{2}$, dont les propriétés à l'égard des solvants, benzène, sulfure de carbone, alcool, éther, diffèrent de celles du premier acide. C'est sur cette observation que North base son procédé. (*Phot. Arch.*, 1892, p. 173.)

L'activité chimique de la lumière solaire a fait l'objet d'un mémoire intéressant de V. Abney. (*Brit. J. of photogr.*, 1891, p. 712.) D'après les expériences de l'auteur, la lumière du soleil dans l'air pur, observée dans les Alpes à une altitude de 2,500 mètres, équivaut à 8,000 bougies environ à midi, au mois de juin.

Au bord de la mer, en Angleterre, l'activité optique des rayons du soleil est d'environ 5,600 bougies, lorsque l'astre est au zénith ; il n'est plus pour une élévation de :

30° au-dessus de l'horizon que de....	4.700 bougies
20° — — — ...	3.300 —
10° — — — ...	2.000 —
8°30' — — — ...	1.400 —
Aussitôt avant le coucher — ...	140 —

L'activité chimique décroît encore plus rapidement avec l'élévation au-dessus de l'horizon ; elle équivaut :

Au zénith........................à	120.000 bougies
à 30°..............................	72.000 —
20°..............................	42.000 —
10°..............................	9.000 —
8°30'..............................	5.600 —
Au coucher..............................	1.7 —

Photographiquement, la lumière de la lune est 400,000 fois moins active que celle du soleil.

IV. — PRÉPARATION DES ÉMULSIONS.

On a beaucoup préconisé, pour l'établissement de plaques diapositives pour projections, à grain assez fin et bien couvrantes, l'emploi d'émulsions de gélatine au chloro-bromure d'argent.

Nous trouvons dans le *Brit. Journ. of. Photography*, la recette suivante pour la préparation de semblables émulsions :

1° Gélatine molle (marque Nelson)....	5 grammes
Bromure d'ammonium...........	15 —
Chlorure de sodium...........	3 —
Acide chlorhydrique...........	2 —
Eau........................	240 —
2° Nitrate d'argent..............	23 —
Eau........................	60 —

Les deux liqueurs sont chauffées à 40° environ, et mélangées lentement, en versant la seconde dans la première ; on agite bien, on laisse reposer pendant quelque temps, puis on ajoute 23 grammes de gélatine dure préalablement gonflée qui se dissout peu à peu. Lorsque l'émulsion a fait prise, on la passe à travers un tissu fin, on lave bien, on rassemble, fond, et coule sur plaques.

Il a été publié diverses recettes d'émulsions pour papier aristo. M. E. Vogel dit obtenir de bons résultats avec la suivante :

Solution N° 1	Gélatine........................	20 grammes
	Eau........................	300 »
	Chlorure d'ammonium...........	1.5 »
Solution N° 2	Acide citrique........................	5 »
	Eau........................	40 »
Solution N° 3	Nitrate d'argent........................	10 »
	Eau........................	40 »

On chauffe la solution n° 1 au bain-marie, jusqu'à ce que la gélatine soit fondue ; on remue bien, et on ajoute la solution n° 2, puis le n° 3. On filtre à travers une flanelle, et l'émulsion est prête pour l'usage (*Phot. Mitth.*, 29, p. 19.)

Beadle préfère l'acide tartrique à l'acide citrique ; il compose son émulsion dite chloro-tartrique avec :

Solution N° 1	Nitrate d'argent...........	1/4 d'once anglaise(!)
	Acide citrique...........	1 drachme (!!)
	Eau........................	1 once (1)
Solution N° 2	Gélatine........................	3/4 once
	Eau........................	6 onces

(1) Le commerce anglais, qui rencontre quelques difficultés dans ses relations internationales, avec ses antiques poids et mesures, fait en ce moment de grands efforts pour obtenir l'adoption pour les Royaumes-Unis, du système métrique. Il est à présumer qu'avant la fin de ce siècle, ce sera chose faite,

Solution N° 3	Alun	20 grains
	Tartrate sodico-potassique	10 grains
	Chlorure d'ammonium	10 grains
	Eau	1 once

On mélange les solutions 2 et 3, puis on ajoute peu à peu le n° 1.

On chauffe le tout à 150° Fahrenheit, et on filtre à travers une mousseline. Cette émulsion sert à la préparation de papiers aristo et de verres opales. Les photographies opales jouissent en ce moment d'une grande vogue, et sont devenues un article de grande fabrication pour plusieurs maisons allemandes.

Vollenbruch s'est occupé de préparer des papiers se conservant bien. Il remarque que le choix du chlorure n'est pas sans influence sur le ton de l'image ; le chlorure de lithium donne des tons bleutés, celui de calcium des bruns, celui de strontium des pourpres. Son émulsion au collodion est obtenu avec :

Collodion à 3 %	800	parties.
Chlorure de strontium	4	—
Chlorure de lithium	2	—
Acide citrique	8	—
Glycérine blanche	12 à 14	—
Ether	100	—
Alcool	100	—
Nitrate d'argent	28	—

On dissout le nitrate d'argent dans 28 cent. cubes d'eau distillée ; d'un autre côté, les chlorures de strontium et de lithium dans 5 à 6^{cc} d'eau et 25^{cc} d'alcool, l'acide citrique dans 25^{cc} d'alcool. On étend la solution du nitrate d'argent de 50^{cc} d'alcool, on mélange en agitant, avec la moitié du collodion, puis on ajoute la solution des chlorures et l'acide citrique à l'autre moitié du collodion, et mélange la seconde liqueur à la première. Après quelques heures de repos, on filtre et conserve pour l'usage.

V. — RÉVÉLATEURS

La *glycine* introduite dans la pratique photographique par J. Hauff, de Feuerbach ;

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ AzH.CH^2.CO^2H. \end{matrix} \right. \quad \text{(Ortho-oxyphényleglycine).}$$

bien qu'elle ne développe pas très rapidement les images, est cependant de plus en plus employée, à cause des belles épreuves nettes et sans voiles qu'elle fournit. Elle se présente en poudre blanche légère, très soluble dans l'eau à la faveur d'un alcali caustique ou carbonaté ; la solution est bien stable en présence d'un sulfite, et incolore. On emploie :

Potasse (carbonate)	25	grammes.
Eau	90	—
Glycine	5	—
Sulfite de sodium	15	—

Pour l'usage, on étend de 4 volumes d'eau. Ce révélateur agit à la façon des révélateurs pyrogalliques ; l'image se développe lentement, et la plaque reste claire. Le bromure de potassium retarde le développement. On obtient des négatifs encore plus clairs avec la formule :

Glycine	3	grammes.
Sulfite de sodium	15	—
Carbonate de sodium cristallisé	22	—
Eau	200	—

La liqueur se conserve très bien ; elle opère plus lentement que la précédente, mais donne des négatifs d'une pureté et d'une délicatesse extrême. (*Eder's Jahrb. f. Photogr.* 1893).

D'après Hübl, la glycine convient surtout pour les clichés au collodion orthochromatique, les images révélées n'étant jamais voilées même en l'absence de bromure de potassium.

Liesegang, au lieu de dissoudre le paramidophénol dans l'eau pure, où il est peu soluble, emploie une solution aqueuse d'acide citrique. (*Photo. Arch.* 1892. p. 273.)

Meydenbauer trouve avantage à développer les plaques sèches, en les laissant immergées pendant très longtemps dans le bain révélateur extrêmement étendu. Les plaques disposées sur un châssis spécial sont abandonnées dans le bain pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, on obtient, sans avoir à se préoccuper du développement, des négatifs plus fondus et plus harmonieux que par l'action d'un révélateur plus concentré. (*Phot. Corresp.* 1892 p. 390).

VI. — FIXAGE. — RENFORCER OU AFFAIBLIR LES NÉGATIFS.

La Société Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation, de Berlin, vend sous le nom de sel fixateur une préparation qui, dissoute dans 8 fois son poids d'eau, constitue un bain de fixage acide ; c'est un mélange de bisulfite de sodium sec et d'hyposulfite deshydraté. La même maison vend des cartouches contenant un mélange d'hyposulfite desséché, de nitrate de plomb et de sel d'or, pour fixer et renforcer à la fois. (*Eder's Jahrb. f. Photogr.* 1893).

quinoléïne, à l'érythrosine, ou autres colorants analogues. On peut aussi sensibiliser les plaques sèches, en les plongeant après coup dans la solution de l'un de ces pigments. Valenta emploie, par exemple, pour rendre ses plaques sensibles au rouge, une solution alcoolique de cyanine au 1/500ᵉ dont on ajoute 2 à 4 cc. à 100 cc. d'émulsion ; ou bien, l'on baigne la plaque incolore séchée dans un bain de 2 cc. de la solution de cyanine dans 100 cc. d'eau, durant 2 minutes.

La plaque est disposée dans un châssis mercuriel spécial, et la pose dure de 10 secondes à 2 minutes pour un spectroscope de Steinheil à large fente muni d'une lentille convergente.

Comme révélateurs, les bains qui ont donné jusqu'ici les meilleurs résultats, sont composés de :

A		B	
Pyrogallol (acide pyrogallique)	4 gr.	Bromure de potassium	10 gr.
Eau	400 »	Eau	400 »
Acide nitrique	6 gouttes	Sulfite d'ammonium	12 »
		Ammoniaque d = 0.91	14 »

On mélange 2 à 3 parties de B avec 1 partie de A, et on étend avec 12 à 14 parties d'eau.

Le précipité d'argent est généralement clair, et la sensation colorée apparait assez vive sur la plaque fixée, lavée et séchée.

Comme fixateur, on se sert avec avantage, en dehors du bain à l'hyposulfite de soude, d'une solution à 2 °/₀ de cyanure de potassium.

Valenta a plusieurs fois observé que l'on peut renforcer la couleur des images peu exposées, après fixage à l'hyposulfite et lavage. Les épreuves, qui dans ces conditions, apparaissent peu colorées, plongées dans une solution faible de sublimé, puis réduites après lavage dans un bain d'amidol et d'hyposulfite, prennent une teinte noire où, après dessiccation, se montrent cependant avec netteté les couleurs du modèle. A la vérité, celles-ci diffèrent un peu de celles qu'on obtient par le procédé direct de Lippmann ; elles ne sont visibles que du côte de l'émulsion ; par transparence ou vue de côté, l'épreuve paraît brune.

Les frères Lumière, de Lyon, ont de leur côté étudié le procédé de Lippmann ; ils emploient l'émulsion suivante :

A		B		C	
Eau distillée	400 gr.	Eau distillée	25 gr.	Eau distillée	25 gr.
Gélatine	20 gr.	Bromure de potassium	2 gr. 3	Nitrate d'argent	3 gr.

On divise A en deux portions égales, dont l'une est ajoutée à C, l'autre à B. On verse ensuite C dans B, on sensibilise avec une matière colorante appropriée, on filtre et étend sur plaques.

La température de l'émulsion ne doit pas dépasser 40° C. Lorsque l'émulsion est solidifiée, on lave à grande eau et sèche.

Avant l'usage, il est bon de baigner les plaques pendant quelques instants dans une solution à 1/2 °/₀ de nitrate d'argent. On développe dans un révélateur au pyrogallol ammoniacal, et on fixe en cyanure de potassium à 5 °/₀.

III. — Photochimie

Guntz (*Zeitsch. f. phys. Chem.* 1892 p. 515) a étudié l'action de la lumière et de la chaleur sur les sels haloïdes d'argent. Il a trouvé que, dans certaines circonstances, la chaleur impressionne le chlorure d'argent comme la lumière. Le clorure insolé pendant longtemps perd du chlore, et se transforme en chlorure argenteux, en vertu de la réaction :

$$2AgCl = Ag^2Cl + Cl = -287 \text{ Cal.}$$

qui consomme, comme l'on voit, une quantité de chaleur importante.

La décomposition n'est pas proportionnelle à la durée de l'insolation, ce qui s'explique par l'opacité du chlorure argenteux.

Pour mettre hors de doute l'existence de ce chlorure, que beaucoup de chimistes n'admettent pas, Guntz l'a préparé au moyen du fluorure argenteux, par l'action de l'acide chlorhydrique. Le chlorure argenteux est l'agent actif de la couche sensible aux couleurs dans les procédés de Becquerel, Poitevin et d'autres, pour la photographie en couleurs naturelles.

Acworth a fait de son côté des recherches analogues (*Phot. J.* 1892 p. 20). Il a précipité les sels d'argent en solution aqueuse ou alcoolique, a étendu le précipité lavé sur verres, en partie délayé dans de l'eau, partie dans une solution de gélatine. Les verres ont été séchés, exposés à des températures de 50-100-160°, puis soumis à l'action d'agents révélateurs.

Il a constaté que l'exposition, durant quelque temps, à une température de 50°, augmente la sensibilité de tous les sels d'argent. Pour les plaques au gélatino-bromure, le maximum de sensibilité est atteint à 100° C.; à 160° il ne se forme plus d'image, mais un voile ; à 200°, le révélateur n'agit plus. Les mêmes phénomènes s'observent avec le chlorure et l'iodure.

Hurter et *Driffield* (*ibid.* p. 250) ont étudié l'action de la lumière, après son passage à travers une plaque au gélatino-bromure, sur une seconde plaque identique. Ils ont constaté que les rayons qui ont traversé la première plaque, exercent encore sur la seconde une influence égale à 1/17e, et jusqu'à 1/3 de celle produite sur la plaque-écran. Le rapport croît avec la durée d'exposition.

Sous une très forte pression, les sels haloïdes d'argent noircissent; c'est ce qu'a montré Carey-Lea, qui a soumis du bromure et du chlorure d'argent pendant vingt-neuf heures à une pression de 50 tonnes par pouce carré. La nuance n'était pas violacée, comme sous l'influence de la lumière, mais bien noire-verdâtre.

On sait que l'iodure d'argent obtenu en présence d'un excès d'iode, ne noircit pas sensiblement à la lumière ; ce sel noircit, au contraire, fortement sous une haute pression. (Carey-Lea, *Ztschr. f. anorg. chemie.*)

Les frères A. et L. Lumière, de Lyon, ont étudié la sensibilité à la lumière des sels de manganèse. (*Eder 's Jahrb. f. Photogr.*, 1893.) Ces auteurs, en partant du fait que certains sels manganiques sont rapidement réduits à l'état de sels manganeux, ont créé un procédé de reproduction photographique, basé sur l'action du sel manganique non réduit sur certaines amines aromatiques simples ou complexes, que ce sel oxyde en matières colorantes.

On comprend de quelle variété d'effets ce procédé est susceptible, puisque les nuances obtenues changent, avec la nature du leucodérivé employé comme révélateur. Un certain nombre de composés organiques réduisent les sels manganiques en sels manganeux, sans donner naissance à une couleur; tels sont la pyrocatéchine, l'hydroquinone, les sels de triamidophénol, de diamidorésorcine, etc. Ils sont de ce chef inutilisables comme révélateurs dans la photographie au manganèse.

La solidité des images varie suivant le révélateur employé. Sans aucun doute, les matières colorantes ainsi formées, sont très différentes les unes des autres, tant par leur résistance à la lumière que par leur constitution chimique. Ainsi, les images obtenues avec les sels d'aniline passent très vite à la lumière, alors que celles produites par le chlorhydrate de p.-amidophénol sont d'une solidité remarquable. Il serait intéressant d'étudier ces matières colorantes, pour savoir si le manganèse fait partie de leur molécule, ou s'il agit simplement comme oxydant. En faisant agir sur un excès de chlorhydrate de p.-amidophénol, du lactate d'oxyde de manganèse, les frères Lumière ont obtenu une substance brune peu soluble qui, à l'analyse, s'est trouvée ne pas contenir de manganèse. Il est probable qu'il en est de même des autres pigments engendrés de manière analogue par d'autres amines aromatiques.

Actuellement, la photographie au manganèse réussit le mieux dans les conditions suivantes.

On dissout à froid :

Permanganate de potassium...........	6 grammes
dans eau distillée......................	50 —

et l'on ajoute peu à peu, en remuant et refroidissant, pour que la température ne dépasse pas 15° C :

Acide lactique (d = 1225 —).........	16 grammes
Formiate de potassium................	3 —

On filtre, et imprègne à la lumière du gaz, des papiers gélatinés, en les mettant à flotter sur la liqueur. Après une minute environ d'immersion, on enlève l'excès de substance sensible, en exprimant les papiers entre deux feuilles de buvard, et on les fait sécher à l'abri de la poussière.

On expose sous un positif, pendant un temps un peu plus long que pour un papier albuminé sensible. Lorsque les clairs de l'image paraissent entièrement décolorés, on plonge l'épreuve dans une solution à 5 °/₀ de chlorhydrate de para-amidophénol ; elle prend vite la teinte voulue, et il suffit ensuite de la laver pendant quelques minutes à grande eau, pour éliminer l'excès de sels solubles. La teinte générale un peu jaunâtre que prend l'épreuve, disparaît par une immersion de quelques instants dans de l'acide chlorhydrique faible. Après un dernier lavage, on termine, comme s'il s'agissait d'une épreuve ordinaire aux sels d'argent.

Des photographies ainsi obtenues, exposées pendant trois mois en plein soleil, ne présentaient pas le plus léger changement de teinte.

Les auteurs pensent, en poursuivant leurs études dans cette voie, arriver à un procédé d'une réelle importance pratique.

Ils ont d'ailleurs étendu leurs recherches à d'autres oxydes appartenant au même groupe que le manganèse; ils ont notamment essayé d'employer le cobalt ou ses sels à la production d'images photographiques. Ils ont reconnu que les sels impressionnés de ce métal développent :

1° Dans un bain d'hématoxyline, une image bleue-violette qui vire au rouge avec l'acide chlorhydrique;

2° Avec la benzidine, la tolidine ou leurs sels, des images bleues que l'ammoniaque fait virer au brun, et l'acide chlorhydrique au jaune pâle.

ne contient pas une trace du sulfate d'iodosobenzène. On étend avec de la glace, et laisse reposer pendant quelque temps ; il se forme un peu de résine, (qui provient probablement d'une décomposition de benzène iodé). On filtre, et on se sert du liquide pour préparer les sels de la base peu solubles. L'iodobenzène donne la même base, mais le rendement est beaucoup moins bon. L'iodoso-toluène réagit comme l'iodosobenzène.

Les sels de la nouvelle base ressemblent beaucoup aux sels de plomb, d'argent et surtout aux sels de thallium. Le sulfate est très soluble, le nitrate est moins soluble, l'iodhydrate est un précipité jaunâtre, le bromhydrate est d'un jaune très-faible, le chlorhydrate est blanc. Les deux derniers sont un peu solubles dans l'eau. Le bichromate de potasse donne un précipité jaune foncé. On obtient la base libre en solution aqueuse, en traitant l'iodhydrate par l'oxyde d'argent fraîchement préparé. Cette solution a une réaction fortement alcaline. L'iodhydrate a, d'après l'analyse, la formule $C^{12}H^9I^3$, et se décompose par la distillation, nettement en benzène mono et di-iodé : $C^{12}H^9I^3 = C^6H^5I + C^6H^5I^2$. La base dibre devrait avoir la formule $C^{12}H^9I^2OH$. Les auteurs expliquent sa formation par l'action de l'acide sulfurique sur l'iodosobenzène, et sa constitution de la manière suivante : En premier lieu, une molécule d'iodosobenzène additionne par l'action de l'acide sulfurique une molécule d'eau

$$1)\ C^6H^5IO + H^2O = C^6H^5I\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

En second lieu, ce produit réagit avec une autre molécule du dérivé iodoso de la manière suivante :

$$2)\ C^6H^5I\begin{matrix}\boxed{OH}\\OH\end{matrix} + \boxed{H}\ C^6H^4IO = C^6H^5g\left\langle\begin{matrix}OH\\C^6H^4I\end{matrix}\right. + O$$

Pendant la réaction, il ne se dégage pas d'oxygène ; il est probablement employé pour l'oxydation d'une partie de l'iodobenzène. Toutefois, il ne se forme pas d'iodobenzène. Les auteurs ont aussi obtenu la base sodique diphénylée $(C^6H^5)^2IOH$, par l'action de l'oxyde d'argent sur le mélange d'une molécule d'iodobenzène avec une molécule d'iodosobenzène.

$$C^9H^5IO + C^6H^5IO^2 + AgOH = \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>I - OH + AgIO^3$$

On mélange bien les deux dérivés, on les agite pendant quelques heures avec l'oxyde d'argent fraîchement préparé, et on filtre. Le liquide contient la base et l'iodate, formé par l'action de la base sur l'iodate d'argent. On ajoute du bisulfite de soude pour réduire l'iodate, et on précipite l'iodhydrate par l'iodure de potassium. On obtient ainsi 93 pour 100 du rendement théorique. L'iodure de la base $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>I$. I. est un précipité blanc, qui cristallise de l'alcool en longues aiguilles ; il fond à 175° C. et se décompose nettement en 2 molécules de benzène iodé. Cette réaction est très intéressante ; on n'a qu'à chauffer le fond du tube contenant la substance, la décomposition une fois commencée, s'achève grâce à la chaleur développée par la réaction même. La solution de la base, obtenue par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure, est un liquide fortement alcalin ; elle est plus stable que celle de la base iodée $C^6H^5I\left\langle\begin{matrix}OH\\C^6H^4I\end{matrix}\right.$. En ajoutant à cette solution de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité cristallisé du chlorhydrate, qui se décompose vers 230° en benzène chloré et benzène iodé.

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>ICl = C^6H^5I + C^6H^5Cl$$

L'acide bromhydrique forme le bromure, qui se décompose à la même température en benzène bromé et iodé.

La base donne aussi un précipité avec le polysulfure d'ammoniam. Ce précipité, de la nuance du sulfure d'antimoine, n'est pas stable ; il se décompose en benzène iodé et sulfures de phényle. Quant à la nomenclature de ces nouvellec bases, les auteurs proposent le nom « iodonium », par analogie avec les bases sulfonium et ammonium. En effet, comme l'hydrate de tétraméthyl-ammonium dérive de la triméthylamine, l'hydrate de diphényl-iodonium dérive du benzène iodé.

$Az(CH^3)^3$	$Az\left\langle\begin{matrix}(CH^3)^4\\OH\end{matrix}\right.$	$S(CH^3)^2$	$S\left\langle\begin{matrix}(CH^3)^3\\OH\end{matrix}\right.$
Diméthylamine	Hydrate du tétraméthylammonium	Sulfure de méthyle	Hydrate du triméthylsulfonium
C^6H^5I	$I\left\langle\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\OH\end{matrix}\right.$		
Benzène iodé ou iodure de phényle	Hydrate de diphényl iodonium.		

Tous ces faits nous montrent : 1° que l'iode trivalent est un élément basifiable ; 2° qu'une combinaison, qui ne contient que le groupe hydroxylique, le groupe phényle et l'iode, est une base forte.

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Les progrès de la photographie et des procédés d'impression photomécanique.

Par MM. le Dr J. M. Eder et E. Valenta

Dingler's polytech. journal, 1894, p. 18-41-93-116.

I. — Objectifs et appareils photographiques

Dans ces derniers temps, il est devenu moderne (*modern*, néologisme allemand qui équivaut à notre *fin de siècle*) de donner aux portraits de grand format un certain flou qui en augmente l'effet artistique. On se sert, dans ce but, de lentilles simples dont le foyer chimique n'a pas été corrigé, dites verres de lunettes ou monocles. Pour parer à l'aberration de sphéricité de ces lentilles, on emploie de petits diaphragmes, et les différences de foyer se corrigent en rapprochant un peu la plaque de l'objectif après la mise au point.

Avec un peu d'habitude, on obtient avec de semblables monocles de très bons résultats. Une maison de Paris a mis dans le commerce des jeux de monocles assortis qui reviennent à très bon marché (6 lentilles avec monture pour 13 francs).

Pour les paysages, Miethe (*Phot. Wochenbl.*) recommande l'emploi de lentilles à ménisque (planes-convexes); pour les portraits, au contraire, des lentilles biconvexes dont le grand rayon de courbure est égal à trois fois le petit.

N. S. Amstritz à Cheveland (Ohio), a publié un nouveau procédé pour la transmission télégraphique des images photographiques. La théorie en est très simple, et ce procédé paraît offrir sur ceux que l'on a proposés jusqu'ici, l'avantage d'être réalisable dans la pratique. A ce titre, nous donnons ici une courte description de l'appareil.

Aux stations réceptrice et expéditrice, sont disposés deux cylindres identiques analogues à ceux d'un phonographe. Ces cylindres sont mis en rotation synchronique rapide, par un mouvement d'horlogerie, en même temps qu'ils sont déplacés dans le sens de leur axe.

Sur le cylindre expéditeur appuie une pointe intercalée de telle façon dans une résistance du circuit, que l'intensité du courant varie avec la distance à laquelle se trouve la pointe de l'axe du cylindre. Lorsque la surface de celui-ci est unie, le courant reste constant dans le circuit ; qu'il se présente au contraire un relief, la distance de la pointe à l'axe varie, et avec elle, l'intensité qui croît et décroit avec les reliefs ou les creux que rencontre le crayon en traçant le long du cylindre ses spires très rapprochées.

A la station réceptrice, le courant actionne un électro-aimant agissant sur un crayon qui trace sur le cylindre récepteur, enduit d'une masse plastique, des traits plus ou moins profonds, suivant les alternatives d'intensité du courant. La spirale du cylindre récepteur reproduit donc en lignes spirales plus ou moins creusées les reliefs du cylindre expéditeur.

La manipulation se comprend dès lors sans difficulté : l'image à télégraphier est transformée par l'un des procédés connus, par exemple au moyen de gélatine bichromatée, en une image à relief que l'on tend sur le cylindre expéditeur. L'image de l'appareil recepteur reproduisant en creux les reliefs de l'image expédiée, est développée sur un plan, et imprimée sous haute pression sur une plaque de métal.

Le procédé n'offre pas de difficultés pratiques en apparence insurmontables.

II. — Photographie en couleurs naturelles

E. Valenta a publié plusieurs mémoires sur la photochromie d'après le procédé de Lippmann. Il a pleinement confirmé toutes les assertions de ce savant et cherché à préparer une émulsion au bromure d'argent, plus sensible, et à la fois plus facile à obtenir, que les couches d'albumine dont s'est servi Lippmann.

Cette émulsion a un grain très fin, à peine visible au microscope, condition essentielle pour la production des images de Lippmann. On l'obtient au moyen de deux liqueurs :

A		B	
Gélatine	10 gr.	Gélatine	10 gr.
Nitrate d'argent	6 »	Bromure de potassium.	5 »
Eau	300 »	Eau	300 »

Dans la chambre obscure, on verse la liqueur A dans B en agitant vivement ; on obtient une liqueur laiteuse presque transparente. Pour éviter les stries qui causent des défauts d'homogénéité, et nuisent à la finesse du grain de l'émulsion, on chauffe les liqueurs avant de les mélanger jusqu'à 40° C. et l'émulsion aussitôt faite est versée dans un litre d'alcool (agiter avec une baguette de verre). L'émulsion précipitée est divisée mécaniquement, lavée dans l'eau courante, puis amenée avec de l'eau distillée à un volume de 300 cc. On filtre à travers une peau, puis on l'étend sur plaques, après l'avoir sensibilisée à la cyanine, au rouge de

Divers photographes ont cherché à substituer d'autres fixateurs à l'hyposulfite, qui n'est pas sans inconvénients pour les images au chlorure d'argent, notamment sur le papier. Il suffit que des traces d'hyposulfite restent dans l'image, pour que celle-ci jaunisse rapidement.

Labarre a proposé à cet effet l'hyposulfite d'ammonium, sel bien soluble, mais qui n'offre en réalité aucun avantage sur le sel de sodium, et coûte bien plus cher.

R. E. Liesegang préconise la thiosinnamine, dérivé de la sulfo-urée. D'après lui, ce composé dissoudrait facilement le chlorure d'argent, et formerait avec lui un composé peu sensible à la lumière, de telle sorte que, même avec un lavage incomplet, l'image jaunirait beaucoup moins qu'avec un fixage à l'hyposulfite.

D'après les essais que Valenta a faits avec la thiosinamine, cet agent fixateur ne serait pas très recommandable. Indépendamment de son prix élevé (125 fr. le kgr.) il ne dissoudrait pas le chlorure d'argent mieux que l'hyposulfite, et il dissout moins le bromure et l'iodure. Les alcalis le décomposent rapidement, et lorsqu'il y a des sels d'argent en présence, il se forme aussitôt du sulfure d'argent ; le borax même agit de la sorte.

D'après Bogisch, la thiocarbamide agirait à peu près comme la thiosinnamine.

Pour renforcer les négatifs, sans faire usage de sels mercuriels toxiques, Kroehnke les plonge dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium :

Iode	1 partie.
Iodure de potassium	2 parties.
Eau	10 —

L'image noire se transforme en une image jaune d'iodure d'argent. On lave, jusqu'à ce que l'eau reste incolore, puis on asperge avec une solution de :

Sel de Schlippe	1 partie.
Eau	100 parties.
Soude caustique à 10 0/0	quelques gouttes.

jusqu'à ce que l'image ait pris une teinte brune uniforme. Le procédé réussit très bien, et donne des ombres très nettes. (*Phot. Arch.* 1892. p. 307.)

Le métol (voir notre précédente revue de photographie, 1893 p. 370) a pris rang parmi les meilleurs agents de renforcement des images sur plaques collodionées, sèches ou humides. Dissous dans une liqueur de nitrate d'argent, il renforce les épreuves obtenues par la voie humide, mieux que tout autre bain argentique. Hübl emploie :

A		B	
Métol	15 grammes.	Nitrate d'argent	10 grammes.
Acide citrique	10 —	Eau	100 —
Eau	100 cc.		

On mélange 10 volumes de A et 1 volume de B. (*Phot. Corresp.* décembre 1892.)

VII. — VERNIS.

Les vernis commerciaux pour le vernissage des négatifs, sont en général des vernis *à chaud*, c'est-à-dire qu'on les applique sur les plaques préalablement chauffées. A cause de leur facilité d'application, les vernis dits *à froid* sont préférés surtout par les photographes amateurs. Plusieurs maisons vendent de semblables préparations. Valenta en a examiné un assez grand nombre, et il les divise de la façon suivante :

a. — *Vernis à l'alcool*

Ce sont en général des solutions de résine sandaraque dans l'alcool ; mais comme une solution de ce genre donne en séchant un enduit mat, on y ajoute en outre divers produits comme l'huile essentielle de lavande, de citron, et autres analogues qui donnent du brillant et de la transparence au vernis.

Valenta emploie :

Résine sandaraque	18 grammes.
Alcool	100 —
Essence de Lavande	1 —

Ce vernis sèche assez lentement, mais donne une couche solide, ne poissant pas après dessiccation, et qui se prête bien aux retouches au crayon. Elle est donc supérieure à bien des vernis commerciaux, qui même après plusieurs heures de dessiccation, prennent encore l'empreinte des doigts qui manipulent l'épreuve.

b. — *Vernis à froid, à l'alcool, et à l'ammoniaque*

Le vernis cristal de Dierkes, à Clève, est un produit de ce genre. On les reconnait facilement, même lorsqu'il n'y a pas d'excès d'ammoniaque, et qu'ils ont été parfumés, parce qu'en les chauffant, ils dégagent une odeur ammoniacale bien nette. Ils sont en général à base de

gomme laque. Ici, c'est l'ammoniaque qui est cause de la dessiccation en vernis brillant, car une simple solution de gomme laque dans l'alcool donne aussi un enduit opaque. Ces vernis sèchent assez lentement à froid ; mais l'enduit adhère bien, et admet de bonnes retouches.

D'après Valenta, le meilleur moyen de préparer ces vernis, consiste à dissoudre du gaz ammoniac dans de l'alcool absolu ; la gomme laque ne fait que gonfler à froid dans une se mblable solution ; mais au bain-marie, elle se dissout en une liqueur jaune, limpide. Cet auteur emploie :

Ammoniaque alcoolique..........................	100 grammes.
Gomme laque....................................	8 —

Si l'on désire un vernis plus épais, on peut porter la proportion de gomme laque jusqu'à 14 0/0. Les vernis commerciaux, obtenus en dissolvant la gomme dans l'alcool, et ajoutant après coup de l'ammoniaque aqueuse, ne donnent jamais un enduit aussi sec que celui que l'on obtient par la recette ci-dessus.

c. — *Vernis à froid à l'éther, et à l'acétone.*

On en rencontre à base de sandaraque ou de résines très dures, comme les copals, le succin, etc. Avec ces derniers, le vernis sèche très vite en une couche dure, tandis qu'avec la sandaraque, la couche poisse encore un peu 3 à 5 minutes après l'application. Valenta a préparé un excellent vernis de ce genre, en pulvérisant 30 grammes de Copal Angola, et 5 grammes de débris d'ambre jaune, et mettant à digérer ces poudres avec :

Ether..	300 grammes.
Acétone..	200 —
Chloroforme....................................	10 —

On laisse en contact pendant longtemps à froid, ou mieux, on chauffe pendant 1 à 2 heures au réfrigérant à reflux. Une partie des résines se dissout en une liqueur limpide, jaunâtre, qui, étendue sur une plaque, forme un enduit qui sèche vite, très dur, brillant et transparent, sur lequel les retouches au crayon marquent très bien.

d. — *Vernis à froid à la benzine.*

Ils sont à base de sandaraque ou de résine Dammar. Ces derniers sont toujours plus mous que les premiers. Ces résines étant difficilement solubles dans la benzine, on emploie pour préparer ces vernis, un tour de main qui consiste à faire gonfler au préalable la résine dans l'alcool, et à ajouter après coup la quantité voulue de benzine. On prend par exemple :

Benzine du goudron de houille (pure)............	90 grammes.
Alcool absolu..................................	10 cent. cubes.
Résine dammar..................................	8 grammes.

Ce vernis peut servir aussi, après avoir été convenablement étendu, pour vernir les épreuves sur papier. Dans un vernis de cette espèce, Valenta a trouvé une petite quantité de gutta-percha.

e. — *Enduits au collodion.*

Presque tous les vernis de ce genre, qu'on rencontre dans le commerce, contiennent de l'acétate d'amyle. Ils sont préparées avec du coton-collodion dissous dans un mélange d'acétate d'amyle et d'acétone, parfois additionné de benzine et de camphre. Ils sont souvent d'un maniement désagréable à cause de l'éther amylique ; mais ils donnent des enduits bien adhérents, souples, et qui ne s'écaillent pas.

Valenta indique la recette suivante :

Mettre à digérer 150 grammes de coton à collodion dans 1 litre d'acétone, ajouter ensuite un mélange de 2 litres d'acétate d'amyle et 2 litres de benzine. La dissolution obtenue est trouble, et contient des filaments de coton non dissous ; on la clarifie par décantation et filtration, à l'instar de tous les collodions.

Le même auteur donne la préférence comme vernis pour négatifs à la préparation :

Saudaraque.....................................	100 grammes.
Benzine..	400 cc.
Acétone..	400 —
Alcool absolu..................................	200 —

On filtre au papier. La préparation en est rapide, surtout si l'on chauffe avec précaution au bain-marie ; le vernis se clarifie bien, donne des enduits transparents, bien siccatifs, plus durs que ceux que fournissent les préparations commerciales qui contiennent souvent de la sine Dammar. (*Phot. Corresp.* 1893).

VIII. — Renforcement des images aux sels d'argent. — Bains de fixage et de renforcement pour les positifs sur papier.

Le papier Whatmann peut très bien être employé pour épreuves, notamment pour les grandes photographies. On le prépare en le faisant nager sur un bain préparé avec :

Arrow-root	18 grammes.
Chlorure d'ammonium	16 —
Eau	960 —

suivant les règles pour former un empois clair. On sèche et sensibilise dans un bain de :

Acide citrique	25 grammes	mélangé avec	Nitrate d'argent	60 grammes
Eau	240 —		Eau	240 —

en laissant les feuilles nager pendant 3 minutes. On laisse sécher les feuilles, qui sont alors prêtes pour l'usage. Les épreuves peuvent être platinées (*Phot. News*, 1892, p. 47-48) dans un bain analogue à celui dont nous avons donné la composition dans notre précédente revue. (*Monit. Sc.*, loc. cit.)

Au lieu d'arrow-root, Austin prépare le papier non collé avec une solution de gélatine contenant :

Eau	500 parties.
Gélatine (Nelson)	1 —
Chlorure de sodium	5 à 10 —

Il sensibilise avec un bain d'argent à l'acide citrique :

Nitrate d'argent	12 parties.
Acide citrique	3 —
Eau	100 —

Pour des négatifs très durs, on renforce le bain d'argent, et on diminue le chlorure de sodium ; on fait l'inverse pour les négatifs un peu flous. On fixe et renforce dans un bain de :

Hyposulfite de sodium	100 parties.
Citrate de sodium	20 —
Sulfocyanate d'ammonium	10 —
Eau	400 —

additionné de 1 pour 4,000 de chlorure d'or. (*Amateur photographer*, 1892. p. 450).

E. Valenta a publié une étude sur les bains mixtes de fixage et de renforcement. De vieux bains qui souvent ne contiennent plus d'or, renforcent néanmoins les images ; ce renforcement est dû à la formation de sulfure d'argent, et les images ainsi obtenues sont peu durables. L'emploi de ces bains mixtes doit être soumis aux règles suivantes :

1° Eviter les bains qui renforcent trop activement ;
2° Laisser les épreuves assez longtemps dans le bain pour être assuré d'un fixage complet ;
3° Ne pas se servir de vieux bains épuisés.

Valenta a cherché les constituants des bains mixtes les plus usités, et étudié l'influence spécifique de chacun d'eux.

Les impressions au chlorure d'argent se renforcent dans des solutions d'hyposulfite additionnées d'acide étendu ou d'alun. L'action est due dans ce cas au soufre provenant de la décomposition de l'acide thiosulfurique (hyposulfureux) :

$$H^2S^2O^3 = H^2O + S + SO^2$$
$$3Na^2S^2O^3 + Al^2(SO^4)^3 = Al^2O^3 + S^3 + 3SO^2 + 3Na^2SO^4.$$

Il se forme du sulfure d'argent.

Les sels de plomb (nitrate, acétate) ont une influence favorable sur le renforcement, en fonçant la couleur des épreuves ; le phénomène s'explique par les réactions suivantes :

1° Double décomposition et formation d'hyposulfite de plomb :

$$Na^2S^2O^3 + Pb(AzO^3)^2 = PbS^2O^3 + 2NaAzO^3$$

L'hyposulfite de plomb se dissout dans l'excès d'hyposulfite de sodium, et engendre un sel double soluble :

$$PbS^2O^3 + 2Na^2S^2O^3$$

qui se décompose lentement, en donnant du sulfure de plomb :

$$PbS^2O^3 + H^2O = PbS + H^2SO^4$$

L'acide sulfurique formé active la décomposition de nouvelles quantités d'hyposulfite de plomb.

On connaît la manière dont agissent les sels d'or. L'hyposulfite de sodium et les sulfocyanures agissent comme fixateurs.

Valenta compose un bain mixte de fixage et de renforcement pour tous papiers au chlorure d'argent, gélatinés ou collodionés, avec :

Eau	500 parties.
Hyposulfite de sodium	200 —
Nitrate de plomb	10 —
Sulfocyanate d'ammonium	25 —
Alun	20 —

Pour l'usage, on ajoute à 100 cc de cette liqueur récemment filtrée 100 cc. d'eau et 8 cc. d'une solution à 1 0/0 de chlorure d'or. Le renforcement doit durer de 5 à 10 minutes; s'il était plus rapide, on diluerait encore avec 100 cc. d'eau. Beaucoup de photographes trouvent préférable de renforcer et de fixer dans des bains séparés.

Valenta s'est occupé aussi du procédé dit à l'argent et au platine. Il a reconnu que les bains de platine contenant des tartrates où des phosphates acides renforcent lentement; ceux qui contiennent des acides organiques, citrique, tartrique, acétique, renforcent plus vite; mais ce sont les bains à l'acide nitrique dont l'action est le plus rapide. La teneur en acide nitrique doit être assez élevée; pour des papiers à l'émulsion de résine, par exemple, on obtient avec un bain contenant :

Protochlorure de platine et de potassium	1 gramme.
Eau	300 —
Acide nitrique	20 à 25 gouttes.

un renforcement presque instantané.

Pour les papiers gélatinés au chlorure d'argent, J. Brown recommande le bain de platine suivant :

Protochlorure de platine et de potassium	1 gramme.
Acide citrique	10 —
Eau	1000 —

Dans ce cas, l'acide citrique serait préférable à l'acide nitrique.

Hermitte emploie pour les papiers albuminés, un bain d'or où l'acétate de sodium est remplacé par l'acétate de calcium; ce bain serait plus stable, et renforcerait mieux que les bains ordinaires (*Progrès Photog*, 1892).

Signalons enfin les recherches de Balsamo, qui prépare un bain de renforcement et de fixage sans or, en se fondant sur la propriété du nitrate de bismuth de donner aux photographies sur albumine des tons châtains très nourris; enfin celle de Rédarès qui emploie dans le même but les sels de cobalt.

IX. Reproduction sur soie et tissus divers.

Les plus belles reproductions sur étoffes s'obtiennent avec les tissus de provenance chinoise. Après avoir enlevé l'apprêt par lavage, on plonge le tissu dans un bain de :

Sel marin	4 grammes	Acide acétique	15 grammes
Arrow-root	4 —	Eau	100 —

préparé à chaud et additionné ensuite d'une solution de

Tannin	4 grammes.
Eau	100 —

Le tissu, après dessication, est sensibilisé avec un bain de :

Nitrate d'argent	6 grammes.
Eau	50 —
Acide nitrique	1 goutte.

tendu sur un châssis, séché, exposé sous négatif, enfin renforcé et fixé comme une photographie ordinaire sur papier.

Au bain à l'arrow-root, J. Bardswall préfère une solution résineuse alcoolique qu'il obtient avec :

Résine benjoin	8	Chlorure de cadmium	30
Mastic	5	Alcool fort	1000

L'étoffe est sensibilisée dans un bain de nitrate d'argent au 1/8, et traitée par la suite comme un papier à l'albumine (*Yearbook of. Photog.* 1892, p. 190).

X. Callitypie. — Procédé simili-platine.

Le docteur Nicol a breveté en Angleterre un procédé qui repose sur les mêmes principes que la platinotypie. Le papier callitype n II qu'on trouve dans le commerce est sensibilisé avec un mélange d'oxalates ferrique et argentique. A la lumière il se forme de l'oxalate ferreux qui agit comme réducteur sur l'oxalate d'argent. Si l'on verse sur l'épreuve à peine visible de l'oxalate de potasse, l'impression devient aussitôt très foncée (analogie avec la platinotypie avec révélation de l'image). Dans la pratique, on se sert d'un bain d'oxalate et de sel de Seignette.

En préparant des papiers avec un mélange d'oxalate double de fer (au maximum), et de sodium et d'oxalate d'argent, les papiers *argent-fer* ainsi obtenus développent une image très

foncée, lorsqu'on les expose après insolation à l'action de la vapeur d'eau chaude. Cette réaction a été utilisée par E. Boivin, de Paris, qui prépare de la sorte des papiers « simili-platine » qu'on développe à la vapeur d'eau.

Les réactions sur lesquelles sont basés ces procédés sont :

a) pour la platinotypie :

I.................. $Fe^2(C^2O^4)^3$ (Oxalate ferrique) = $2[Fe(C^2O^4)]$ (Oxalate ferreux) + $2CO^2$ (Acide carbonique)

II...$6Fe(C^2O^4$ (Oxalate ferreux) + $3(K^2PfCl^4)$ (Chloroplatinite de potassium) = $2[Fe^2(C^2O^4(3]$ (Oxalate ferrique) + $Fe^2Cl^6 + KCl$ + 3Pt (Platine métal)

b) pour la callitypie et le procédé fer-argent :

I...................... $Fe^2(C^2O^4)3$ = $2[Fe(C^2O^4)]$ + CO^2

II................ $2[Fe[C^2O^4)]$ + $Ag^2(C^2O^4)$ = $Fe^2(C^2O^4)^3$ + 2Ag

Dans les deux procédés, par conséquent, la lumière agit directement, en réduisant l'oxalate ferrique en oxalate ferreux qui, par une réaction secondaire, réduit le sel de platine ou d'argent, avec mise en liberté du métal. La présence d'oxalate de potassium, de sodium ou d'ammonium active, dans l'un et l'autre procédé, la réaction secondaire, parce que l'oxalate double ferro-alcalin jouit d'un pouvoir réducteur bien plus marqué que l'oxalate ferreux.

E. Valenta a examiné au point de vue pratique les papiers de Boivin et de Nicol.

Le premier, préparé avec un sel d'argent et un sel double de fer, impresssionnable à la lumière, est de couleur jaunâtre. On l'expose sous un négatif, jusqu'à ce que les ombres les plus marquées aient pris une teinte rouge violacée, puis on le présente au-dessus d'un jet de vapeur ; l'image apparaît aussitôt. On fixe et renforce dans un bain composé de :

Hyposulfite de sodium................	80 grammes.
Eau......................................	1.000 »
Solution de chlorure d'or à 1 0/0......	20 à 40 »

L'image lavée et séchée est d'un noir bleuâtre, qui ne rappelle que de fort loin pour la chaleur des tons et le rendu des demi-teintes, les épreuves au platine.

Le papier callitype de Nicol n° 2 est vendu par la « Birmingham Photographie Company » sous deux formes, mat ou brillant (à l'albumine). On l'expose au soleil pendant 2 minutes environ, et lorsque les contours de l'image sont faiblement visibles, on developpe avec les solutions suivantes :

1° *pour tons noirs :*

Sel de seignette..	30 grammes.
Borax..	22 »
Eau..	300 »
Solution de bichromate de potassium 1 : 24..........	12 à 15 gouttes

2°) *pour tons pourprés :*

Sel de seignette......................	60 grammes.
Borax.................................	7 »
Eau...................................	300 »
Solution de bichromate (1 : 24).....	10 à 12 gouttes.

Le développement dure environ 30 minutes L'addition du bichromate accentue les contrastes. On fixe en ammoniaque étendue (1 : 20) durant dix minutes. Pour achever le fixage et obtenir des fonds plus blancs, on donne un second bain d'ammoniaque. Les épreuves obtenues avec ces papiers ne sont pas des plus belles. (Valenta. *Photogr. Corresp.* 1892) et W. J. Harrison (*Authony international annual* 1891-1892).

XI. Procédés divers de reproductions photographiques au vanadate, au chrome, au fer, etc.

Abbe Lizzard décrit (*Authony's Photogr. Bull.* 1892) un procédé à la gomme et au fer, qu'il donne comme un perfectionnement des procédés des Poitevin (1875). Il se sert de trois solutions :

N° 1. —	Gomme arabique....................	170 grammes.
	Eau.................................	60 cc.
N° 2. —	Acide tartrique......................	40 grammes.
	Eau..................................	100 cc.
N° 3. —	Sulfate ferrique	70 grammes.
	Eau..................................	100 cc.

On filtre et mélange, en versant d'abord le n° 2 dans le n° 1, puis ajoutant le n° 3. Le tout est enfin additionné de 110 cc de solution de perchlorure de fer à 45° Bé. Après 24 heures, on ramène à 14° Bé. et emploie aussitôt pour préparer le papier. On expose de 12 à 60 secondes au soleil, développe par immersion dans un bain de ferrocyanure de potassium marquant de 4 à 8° Bé. et fixe en acide sulfurique étendu (3 0/0 SO^4H^2).

Villani décrit un procédé de reproduction intéressant.

Son papier est préparé dans un bain de :

Eau.....................................	1,000 cc.
Bichromate d'ammonium	50 grammes.
Métavanadate d'ammonium	5 »

On laisse nager le papier, le sèche à l'obscurité, et impressionne sous un négatif, et lave. On *teint* l'image dans un bain chauffé à 98°C. monté à l'alizarine, l'isopurpurine, bleu d'alizarine, noir d'alizarine, orangé, bleu d'anthracène, etc. La couleur se fixe aux endroits insolés sur la fibre du papier, et l'on obtient ainsi des images de nuances variées. On épure les blancs, en avivant dans un bain de sel de soude. (*Brit. J. of Photogr.*).

Un brevet allemand (n° 62138) a été délivré à Victor Batteux, pour un procédé de dessin à la main, par décalque d'images photographiques. On reproduit sur un papier bleu ordinaire du commerce un négatif, on passe au crayon, puis blanchit le papier en ammoniaque, et ensuite en acide sulfurique étendu. On a ainsi des dessins en noir sur fond blanc.

XII. — PHOTOXYLOGRAPHIE

D'après Buxholz, la condition principale pour l'obtention de bonnes photoxylographies, est d'éviter que le bois soit baigné dans un liquide quelconque. Cet auteur recommande le procédé suivant :

Dissoudre 4 grammes de nitrate d'argent dans 500 cc. d'eau, ajouter une solution de 1 gr. de sel marin dans 250 cc. d'eau épaissie avec 1 gr. 5 de dextrine ou de gomme arabique. Agiter la liqueur, décanter le liquide et verser sur le précipité de chlorure d'argent une solution de 2 grammes de nitrate d'argent dans le moins d'eau possible. Jeter sur filtre et sécher. Ce chlorure sec est étendu par friction sur le bloc de bois, que l'on expose aussitôt sous un négatif. On imprègne d'autre part un papier à filtre, d'une surface un peu plus grande que celle du bois, d'acide chlorhydrique, et expose la face sensibilisée et insolée à l'action des vapeurs de cet acide. L'image est ainsi rendue assez peu sensible à l'influence ultérieure de la lumière par la transformation du nitrate d'argent en chlorure, et se trouve suffisamment fixée pour les besoins du xylographe. (*Brit. J. phot. Alman.* 1892.)

A. Lainer a créé un procédé de photoxylographie, consistant essentiellement à enduire la surface du bois, qui doit être entaillée avec une couche mince d'émulsion au gélatino-chlorure additionnée de blanc de zinc. Cette émulsion s'obtient en broyant dans un mortier :

Solution de gélatine au $\frac{1}{30^e}$ ou $\frac{1}{50^e}$	5 cc.
Solution de sel ammoniac au $\frac{1}{10^e}$	$1\frac{1}{2}$ à 2 cc.
Blanc de zinc	5 grammes.
Solution de nitrate d'argent au $\frac{1}{5^e}$	4 à 5 cc.
Acide citrique dissous dans 2 fois son poids d'eau	3 cc.

On étend au pinceau sur le bois, on laisse sécher, expose sous châssis, fixe en hyposulfite, par aspersion, on lave à l'eau, en solution d'alun de chrome, puis de nouveau à l'eau. (*Phot. Corresp.* 1893.)

XIII. — IMPRESSION PHOTOGRAPHIQUE

On consultera sur ces applications, l'ouvrage de J. Schnauss : *Lichtdruck und Photographie* — Dusseldorf 1892 — et E. Trutat : *Impressions photographiques aux encres grasses* — Paris, Gauthier-Villars 1892. —

Zahn et Schwarz ont pris un brevet allemand n° 64920 pour la préparation de décalcomanies au moyen de plaques photogravées.

A signaler, pour les impressions photographiques, les papiers à *grain pyramidé* de C. Schaufelen à Heilbronn. Ce sont des papiers dont l'une des faces porte en relief un grain, formé de pyramides régulières, plus ou moins serré. Le n° 1 contient par centimètre carré 2,500 de ces pyramides tronquées, le n° 2 1,500 environ, etc. Ces papiers à grains parfaitement réguliers ont de l'intérêt pour divers genres de dessins ou d'impressions artistiques. (*Eder's Jahrb. f. Photogr.* 1893. 259-505)

XIX. — ZINCOGRAPHIE. — PROCÉDÉ AU BITUME

B. Krantz et H. Zeissler proposent la marche suivante pour la préparation des clichés zinc ou cuivre. Ils couvrent une plaque d'étain polie d'un enduit de noir de fumée ; sur cet enduit sec, ils en passent un second de blanc de Chine bien couvrant. A l'aide d'une machine à ligner, ils enlèvent des traits fins de la couche blanche, de façon à former un réseau de lignes noires sur fond blanc. Sur la surface ainsi préparée, on projette l'image agrandie de l'objet à reproduire. Cette image est photographiée en grandeur voulue, et le négatif obtenu est reproduit par le procédé à l'asphalte sur un cliché de cuivre ou de zinc.

Si l'on reporte sur plaques de zinc, on commence par immerger celles-ci pendant 35 minutes dans acide nitrique étendu (3 parties d'acide, 20 parties d'eau) et gomme ensuite : Les ombres marquées sont déjà visibles. On plonge alors les plaques 5 minutes dans une solution de sel de soude saturée, on lave à l'eau courante pour éliminer toute trace de nitrate de zinc, noircit à l'encre ordinaire d'imprimerie, et couvre de résine pulvérisée. On enlève l'excès de résine au soufflet, et replonge la plaque dans le bain acide durant 1 heure environ. On lave à

l'essence de térébenthine, on enduit la plaque d'une encre composée de parties égales de paraffine, de suif et d'encre d'imprimerie, et porte durant 3/4 d'heure dans le bain acide. Pour activer la corrosion, on peut ajouter à ce bain une petite quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Lorsque la plaque est suffisamment mordue, on lave, monte sur bois, et le cliché se trouve ainsi prêt pour l'usage.

Si l'on travaille sur cuivre, on ronge d'abord avec une solution concentrée de perchlorure de fer. Le troisième bain est le même que pour le zinc.

Au lieu de projeter sur la plaque à réseau noir sur blanc l'image agrandie, on peut prendre directement un négatif de l'original et un négatif de la plaque quadrillée, combiner les deux épreuves et projeter sur la plaque métallique, zinc ou cuivre, sensibilisée à la résine. Après développement, on attaque comme ci-dessus.

On peut donc produire par ce procédé des clichés zinc ou cuivre, en creux ou en relief, en employant dans ce dernier cas un positif au lieu d'un négatif.

Sur les Propriétés Photographiques des Sels de Vanadium

Par MM. **Auguste** et **Louis Lumière**

COMMUNICATION FAITE A LA SÉANCE DU 2 FÉVRIER 1894.

Lorsque l'on considère la place qu'occupe le vanadium dans la série des métaux, et lorsqu'on examine les propriétés générales de ce corps, on peut émettre l'hypothèse que les sels vanadiques sont modifiés sous l'influence de la lumière.

D'autre part on a bien signalé déjà les propriétés photographiques des vanadates alcalins, mais sans approfondir cette question et sans utiliser cette propriété pour produire des images stables.

L'expérience a, en effet, justifié nos prévisions, et, bien qu'au point de vue pratique l'emploi des sels vanadiques ne paraisse pas devoir, pour le moment, présenter d'importance, nous n'avons point cru inutile d'indiquer nos expériences à cause de l'intérêt théorique qui peut s'y attacher.

Nous rappelons que le vanadium forme (1) les principaux oxydes suivants :

Dioxyde $Va^2 O^2$ ou Va O ;

Trioxyde $Va^2 O^3$ (anhydride vanadeux) ;

Tétroxyde $Va^2 O^4$ ou $Va O^2$ (anhydride hypovanadique),

Pentoxyde $Va^2 O^5$ (anhydride vanadique).

Ces oxydes paraissent tous constituer des bases solifiables, qui fournissent les sels hypovanadeux, vanadeux, hypovanadiques et vanadiques.

Les premiers, les sels hypovanadeux, sont des réducteurs extrêmement énergiques ; ils n'ont pu être isolés et ne sont connus qu'à l'état de solutions.

Nous avons pu utiliser les propriétés réductrices de ces solutions pour développer l'image latente photographique.

Nous avons opéré de la façon suivante :

Lorsqu'on réduit par le zinc la solution d'acide vanadique dans un acide, l'acide sulfurique, par exemple, la liqueur vanadique d'abord rouge devient bleue, puis verte et enfin violette ; elle a ainsi contenu successivement du sulfate vanadique (rouge), hypovanadique (bleu), et hypovanadeux (violet). C'est à ce dernier état que la solution constitue un énergique développateur, fonctionnant même si la solution est très acide.

Indépendamment de la possibilité d'utiliser ces composés hypovanadeux pour développer l'image latente, les sels vanadiques présentent encore l'intérêt de pouvoir donner des images photographiques par réduction sous l'influence de la lumière.

L'acide vanadique ou pentoxyde de vanadium se dissout dans un certain nombre d'acides et fournit des solutions jaunes ou rouges très instables, que l'eau dissocie généralement.

Parmi ces solutions vanadiques, ce sont le chlorure, le phosphate et le tartrate potassico-vanadique qui nous ont donné les meilleurs résultats au point de vue de leur sensibilité à la lumière.

Ils ont été préparés en partant de l'acide vanadique provenant de la calcination du vanadate d'ammonium ou de l'action de l'acide nitrique sur ce sel.

Pour former le chlorure, on traite à froid l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique concentré. La solution rouge est dissociée par l'eau même en petite quantité ; il faut donc éviter de diluer la liqueur avant de l'employer

Nous avons cependant évité, dans de certaines limites, cette dissociation en employant, pour étendre la solution, un mélange d'eau et d'alcool. La présence de l'alcool exerce une action très nette sur ce phénomène.

Si l'on imprègne une feuille de papier gélatine de ce liquide, on constate, après dessiccation dans l'obscurité, que la substance est réduite sous l'influence des rayons lumineux. En exposant à la lumière, sous un positif, un papier ainsi sensibilisé, on obtient rapidement une épreuve peu intense que l'on peut accentuer et fixer à l'aide d'amines aromatiques, en opérant comme nous l'avons indiqué pour les sels manganiques.

La phosphate vanadique s'obtient en chauffant vers 150° l'acide vanadique avec l'acide phosphorique. Il résiste mieux à la dissociation par l'eau, mais il est aussi moins sensible à la lumière que le chlorure.

On obtient facilement le tartrate potassico-vanadique en agitant le pentoxyde de vanadium avec une solution de bi-tartrate de potasse. La solution jaune, ainsi obtenue à froid, permet de préparer des papiers qui sont très sensibles et qui paraissent cependant se conserver sans altération plusieurs semaines.

Les réactions colorées que l'on obtient avec ces différentes préparations sont peu nombreuses, et les images qu'elles donnent sont faibles. Ces imperfections peuvent être attribuées principalement au pouvoir oxydant relativement faible des sels vanadiques. Nous avons bien recherché d'autres réactions permettant de différencier les sels de vanadium au maximum de ceux qui prennent naissance par la réduction des premiers, mais nos recherches ont été sans succès.

Le prix élevé des vanadates était d'ailleurs *à priori* un obstacle à l'emploi pratique de ces substances, et nous n'en avons entrepris l'étude que dans le but d'approfondir les phénomènes de réductibilité des sels métalliques sous l'influence de la lumière.

---

(1) Roscoe, *Ann. de Chim. et de Pharm.* Supplément, B. VI, p. 94.

MÉTALLURGIE — MÉTAUX

Recherches sur les diverses méthodes de dosage du carbone dans le fer.

Par le Dr Göttig,
Professeur à l'École d'Artillerie et du Génie de Berlin.

(*Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses.* Octobre 1893.)

INTRODUCTION

Les différentes méthodes que l'on applique couramment au dosage du carbone dans le fer, ont été étudiées depuis longtemps, au point de vue de leur exactitude, par Tamm, Jüpner, Sprenger, Neu, Rürup et autres. Bien que l'intérêt scientifique de ces recherches ne fasse de doute pour personne, il est permis néanmoins de regretter leur caractère purement théorique. L'application des méthodes de dosage du carbone dans la pratique industrielle méritait une étude à part : c'est cette étude que nous avons entreprise. Établir la vraie valeur de ces méthodes, déterminer les avantages et les inconvénients que présente chacune d'elles dans tel ou tel cas particulier, rechercher les causes d'erreurs et les moyens pratiques de les éviter, ou tout au moins de les réduire, tels sont les principaux points que nous nous sommes efforcé de préciser.

Les questions essentielles qui se posent dès le début sont les suivantes :

I. L'oxydation par voie sèche et les méthodes d'analyse élémentaire, *sans séparation préalable du carbone,* fournissent-elles la totalité du carbone contenu dans le fer ?

II. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire sans séparation préalable du carbone, l'oxydation par voie humide donne-t-elle des résultats exacts ?

III. Dans le cas où l'on décompose le fer par un sel de cuivre (ou par tout autre sel), est-il nécessaire de séparer le carbone du métal précipité, avant de procéder à l'oxydation ?

Sur la première question, nous rappellerons que la méthode de Regnault (oxydation directe sans séparation préalable du carbone), n'est recommandée sans restrictions que par un très petit nombre d'auteurs. La plupart des chimistes qui l'ont essayée (Blair, Jüpner, Mayer, Frésenius) n'admettent son emploi que dans certains cas particuliers, et pour certaines espèces de fers seulement. Enfin, d'autres chimistes (Tosh, Parry, Sprenger) la considèrent comme tout à fait défectueuse.

Sur le second point, Jüpner et Gmelin considèrent comme très exacte la méthode d'oxydation directe par voie humide (mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique). C'est également l'opinion de Weissmann. D'après Wiborgh, au contraire, une certaine quantité d'hydrogène carboné peut se dégager, avant que l'acide chromique ait atteint la température nécessaire à l'oxydation de ce gaz.

Enfin, sur le troisième point, Neu recommande de dissoudre le cuivre précipité ; mais, comme l'emploi de l'acide sulfurique peut donner naissance à de l'acide sulfureux, qui serait dosé comme acide carbonique, l'auteur emploie le perchlorure de fer, déjà recommandé par Sprenger. Par contre, d'après Wiborgh et Rürup, la présence du cuivre au moment de l'oxydation détermine, par sa simple dissolution, une élévation de température telle, que les carbures d'hydrogène sont oxydés en totalité.

Les analyses que j'ai faites en vue d'expérimenter toutes les méthodes de dosage du carbone, ont porté sur les matériaux suivants :

I. Fers graphitiques.

a) Fonte grise n° 1 des forges de Sayner, contenant environ 2,9 0/0 de graphite, 0,5 0/0 de carbone combiné et 0,1 0/0 de manganèse.

b) Fonte n° 2 (aciéries Vulcan), plus riche en manganèse, et contenant environ 4,1 0/0 de carbone.

II. Fers non graphitiques.

a) Fonte blanche n° 1 (aciéries Vulcan), avec 4,301 0/0 de carbone, 3 à 4 0/0 de manganèse, et 0,5 0/0 de silicium.

b) Acier Thomas (aciéries Vulcan), avec 4,1 0/0 de carbone et 3 à 4 0/0 de manganèse.

c) Fer forgé (Torgelow), avec 0,29 0/0 de carbone.

d) Acier Bessemer (aciéries de Hohenlimbourg), avec 0,474 0/0 de carbone, et environ 0,03 0/0 de silicium.

e) Acier fondu (même provenance), avec 1,175 0/0 de carbone.

f) Acier fin (même provenance), avec 1,098 0/0 de carbone.

Les méthodes relatives au simple dosage du carbone total ont été essayées sur un échantillon de la première catégorie (fer riche en graphite), et sur un échantillon de la seconde (fer riche en carbone, mais exempt de graphite). Les résultats obtenus permettent de prévoir *à priori* la valeur des méthodes en question, lorsqu'on les applique aux autres types de métaux. Toutefois, à l'occasion de certaines méthodes qui peuvent être influencées par la présence du manganèse (méthode de Wöhler) ou par celle du silicium (méthode d'Eggertz), j'ai dû étendre mes recherches à d'autres échantillons des deux catégories.

Pour la fonte grise des forges de Sayner et pour celle des acieries Vulcan, les grains ont été séparés par simple tamisage, en deux lots. Chaque échantillon a été constitué en prélevant une certaine quantité de métal sur chacun de ces deux lots ; mais, pour tous les échantillons soumis à l'analyse, les proportions relatives de gros grains et de petits grains sont restées les mêmes, en sorte que les prises d'essai étaient identiques comme composition, et les résultats pouvaient être comparés entre eux.

Dans toutes les expériences basées sur le principe de l'analyse élémentaire, les échantillons ont été mélangés *par frottement* dans un mortier d'agate. On a remarqué, en effet, que lorsqu'on se contente de remuer simplement la poudre au moyen d'une spatule, les parties les plus denses (qui sont aussi les plus riches en fer) gagnent le fond, tandis que les parties légères, riches en graphite, restent à la surface ; cette manière d'opérer conduirait donc à une prise d'essai défectueuse.

Une cause d'erreur très importante est due à l'humidité qui se dépose à la surface des appareils d'absorption. Malgré tout le soin que l'on puisse mettre à essuyer ces appareils avant de les peser, il est impossible de les sécher complètement, ni même d'une façon uniforme. Pour obéir à cet inconvénient, tous mes appareils d'absorption ont été placés, quelque temps avant d'être pesés, sous une cloche de verre, au-dessus d'un cristallisoir rempli d'acide sulfurique concentré.

On sait que le chlorure de calcium fraîchement préparé peut absorber une petite quantité d'acide carbonique. Pour écarter cette nouvelle cause d'erreur, tous mes tubes à chlorure de calcium ont été remplis d'acide carbonique, et abandonnés, pendant quelques heures dans cet état ; puis l'acide carbonique, non absorbé a été chassé au moyen d'un courant d'air.

Les chiffres que l'on trouvera dans les tableaux ci-après représentent toujours la moyenne de plusieurs dosages.

NOMENCLATURE DES MÉTHODES USUELLES POUR LE DOSAGE DU CARBONE TOTAL

A. Méthodes dans lesquelles le fer est oxydé directement sans séparation préalable du carbone

I. — OXYDATION PAR VOIE SÈCHE.

a. — Combustion de la substance finement pulvérisée et mélangée d'oxyde de cuivre, dans un courant d'oxygène. Cette méthode, due à Rose et Kudernatsch, est basée sur le principe de l'analyse organique élémentaire.

b. — Combustion du métal finement pulvérisé avec 4 à 5 fois son poids de CuO dans une nacelle de porcelaine ou de cuivre, d'après la méthode d'analyse organique élémentaire de Bruno Kerl. La nacelle est précédée d'une colonne de CuO ; après la nacelle, on place un mélange de 1 partie de bichromate de potasse et 8 parties de chromate neutre, pour absorber l'acide sulfureux qui pourrait se produire.

c. — Modification de la méthode précédente, d'après Gintl. On emploie un mélange de CuO et $K^2Cr^2O^7$.

d. — Combustion dans un courant d'oxygène, d'après le principe de l'analyse élémentaire de Wöhler.

e. — Combustion au moyen d'un mélange de $PbCrO^4$ et ClO^3K, d'après Regnault et Bromeis.

f. — Combustion au moyen d'un mélange à poids égaux de litharge et de $K^2Cr^2O^7$, d'après Bromeis.

g — Combustion par CuO de la substance finement pulvérisée avec de la pierre ponce, d'après Mulder.

h. — Combustion au moyen d'un mélange de 1 partie $K^2Cr^2O^7$ fondu et pulvérisé, et 10 parties $PbCrO^4$, d'après Mayer.

i.— Combustion au moyen d'un mélange de 1 partie CuO et 10 parties de $PbCro^4$, dans un courant d'oxygène.

II. — OXYDATION PAR VOIE HUMIDE.

a. — *Méthode de Rogers et Brunner.*

Le fer pulvérisé est attaqué par un mélange de $K^2Cr^2O^4$ et de SO^4H^2 concentré. L'acide carbonique qui se dégage est absorbé, après dessiccation, dans un laveur à potasse.

b. — *Méthode de Gmelin.*

On place dans une cornue tubulée 1 à 1,5 gr. de limaille de fer; puis on verse sur le métal 8 à 10 cc. d'une solution saturée d'acide chromique, et 200 cc. de SO^4H^2, de densité 1,65. On verse alors sur ce premier mélange 50 cc d'acide sulfurique de densité 1,10, assez lentement pour que les deux liquides ne se mélangent pas. On met la cornue en communication avec les appareils de dessiccation et d'absorption et on chauffe le tout pendant 30 minutes environ, jusqu'à ce qu'il se forme une mousse abondante. Pendant le refroidissement, on déplace tous les gaz, en faisant passer dans la cornue 3 litres d'air.

c. — *Méthode de Jüpner.*

Dans une cornue, ou une fiole munie d'un réfrigérant à reflux, on place 1 à 3,5 gr. de limaille. On ajoute une quantité de CrO^3 égale à 3 ou 4 fois le poids de l'échantillon, et 200 à 300 cc. de SO^4H^2, dont la densité doit être comprise entre 1,4 et 1,6.

On opère comme précédemment.

d. — *Modification à la méthode précédente.*

A la sortie de l'appareil, le gaz passe sur une colonne de CuO chauffé au rouge, puis dans un tube à $CaCl^2$, avant de gagner les appareils d'absorption.

e. — *Méthode de Rürup.*

Dans cette modification de la méthode de Jüpner, on traite d'abord la limaille pendant 5 à 10 minutes par 40 cc. d'une solution de sulfate de cuivre chauffée à 60°-70°C. Puis, sans séparer cette solution, on ajoute 50 cc. de solution chromique (3 CrO^3,$2H^2O$) et 120 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,1$) saturé de CrO^3. On chauffe, et on termine le dosage comme précédemment.

f. — *Méthode volumétrique de Wiborgh.*

On place dans un tube 0,1 à 0,2 gr. de l'échantillon pulvérisé avec 4 cc. d'une solution saturée de sulfate de cuivre. On laisse digérer pendant 5 à 10 minutes, puis on ajoute 1,2 gr. de CrO^3 en solution aqueuse. Le tube, placé verticalement, est fermé au moyen d'un bouchon muni d'un entonnoir à robinet et d'un tube de dégagement. On verse par l'entonnoir 8 cc. environ de SO^4H^2 ($D = 1,70$), et on porte lentement à l'ébullition. Les gaz se dégagent dans une burette graduée, munie à la partie inférieure d'un tube en caoutchouc terminé par un réservoir mobile. Après 10 minutes d'ébullition, on verse par l'entonnoir suffisamment d'eau pour chasser tous les gaz dans la burette. Au moyen du réservoir mobile, on rétablit l'égalité des niveaux, et on lit le volume du gaz dégagé. On fait alors couler dans la burette une solution concentrée de potasse qui absorbe l'acide carbonique. Lorsque le niveau est bien constant, on note le volume d'air. La difference des deux lectures donne le volume d'acide carbonique dégagé. Il faut tenir compte, bien entendu, de la température, de la pression barométrique, de la tension de vapeur d'eau, de la solubilité de CO^2 dans l'eau, etc.

g. — *Méthode de G. Lunge et L. Marchlewski.*

Comme dans la méthode de Wiborgh, la limaille de fer est décomposée par une solution de sulfate de cuivre, puis traitée par l'acide sulfurique et l'acide chromique. L'acide carbonique est déplacé par l'eau et mesuré volumétriquement.

B. — Méthodes dans lesquelles le carbone est séparé d'avec le fer, puis oxydé.

I. — MÉTHODES PAR VOIE SÈCHE.

a. — *Méthode de Berzélius et Wöhler.*

Le fer est placé dans un tube et chauffé dans un courant de chlore exempt d'oxygène. Le fer se volatilise à l'état de Fe^2Cl^6, tandis que le carbone, les oxydes et les chlorures non volatils restent dans le tube. Le carbone est alors brûlé dans un courant d'oxygène, d'après les principes de l'analyse organique élémentaire.

b. — *Méthode de Deville.*

On opère comme précédemment, en employant, au lieu de chlore, un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

c. — *Méthode de Boussingault.*

Le fer, réduit en poudre fine, est chauffé dans un tube avec du bichlorure de mercure bien sec. Le fer se dégage à l'état de $FeCl^2$; il reste le carbone.

II. — MÉTHODES PAR VOIE HUMIDE.

a. — *Méthode d'Ullgreen.*

La prise d'essai est de 2 grammes pour les fontes : elle doit être un peu plus forte pour les aciers et fers forgés. On chauffe l'échantillon avec 10 grammes de SO^4Cu cristallisé et 50 cc. d'eau jusqu'à dissolution complète du fer d'après l'équation :

$$CuSO^4 + Fe = FeSO^4 + Cu.$$

On décante alors la liqueur et on place le résidu solide dans une fiole d'Ullgreen avec 40-50 cc. de SO^4H^2 concentré. Après refroidissement, on ajoute 8 grammes de CrO^3 cristallisé, on relie l'appareil aux tubes d'absorption, et on chauffe jusqu'à oxydation complète. Finalement, on déplace tous les gaz dégagés, en faisant passer 6 litres d'air environ dans l'appareil. Le gaz est desséché successivement dans un tube à ponce sulfurique, et dans un tube à $CaCl^2$; il passe ensuite dans un tube en U dont la première branche contient de la ponce imbibée de potasse, et la seconde du chlorure de calcium fondu.

b. — *Modification à la méthode d'Ullgreen,* d'après Claasen.

Le mode opératoire est le même. L'appareil se compose d'une fiole munie d'un tube de sûreté, et d'un réfrigérant à reflux. Le gaz est desséché dans un tube à ponce sulfurique, et l'acide carbonique est absorbé dans deux tubes contenant de la chaux sodée.

c. — *Modification à la méthode d'Ullgreen,* d'après Finkner.

Dans l'appareil de Finkner, la jointure des différentes pièces est obtenue au moyen de rodages et de bouchons à l'émeri. Pour la dessiccation des gaz, on remplace l'acide sulfurique par l'acide phosphorique.

d. — *Méthode de Berzélius au chlorure cuivrique.*

On pèse 5 grammes de limaille, que l'on place dans un verre avec une solution de chlorure cuivrique. On abandonne le tout pendant deux jours à la température de 40°C. Ce temps est en général suffisant, pour que le fer soit dissous en totalité. Les réactions sont exprimées par les formules :

$$\text{I. } CuCl^2 + Fe = FeCl^2 + Cu.$$
$$\text{II. } 2CuCl^2 + Fe = FeCl^2 + Cu^2Cl^2.$$

Il reste toujours une petite quantité de cuivre métallique, que l'on redissout en ajoutant quelques centimètres cubes de chlorure cuivrique, et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le residu contient, outre le carbone, du phosphure et de l'arséniure de fer, ainsi que du silicium. On le sépare de la liqueur au moyen d'un filtre en amiante et, après dessiccation, on le brûle, d'après l'une des méthodes indiquées précédemment.

e. — *Modification à la méthode précédente,* d'après Elliot.

Le résidu de cuivre est redissous au moyen d'une solution bouillante de $CuCl^2$, et le carbone est oxydé par CrO^3.

f. — *Modification à la méthode d'Ullgreen,* d'après Sprenger.

On pèse 1 à 2 grammes de limaille, que l'on place dans un verre avec 25 à 50 cc. de solution cuivrique. Cette solution cuivrique est obtenue en dissolvant 442 grammes de SO^4Cu cristallisé dans un litre d'eau, et en neutralisant exactement au moyen de soude caustique.

Lorsque tout le fer est dissous, il reste du cuivre métallique, que l'on redissout au moyen de perchlorure de fer ; on emploie pour cela 15 à 30 cc. d'une solution de 1,000 grammes Fe^2Cl^6 dans 1250 cc. d'eau. La réaction est la suivante :

$$Cu + Fe^2Cl^6 = CuCl^2 + 2FeCl^2$$

Le carbone est jeté sur amiante, séché et oxydé.

g. — *Méthode de Hoggs.*

Le fer est dissous dans un mélange de $CuCl^2$ et Fe^2Cl^6. Le résidu est oxydé comme précédemment. . . . .

h. — *Modification de la méthode de Berzélius*, d'après Pearse et Creath.

On place 2 à 5 grammes de limaille dans un verre avec une dissolution de chlorure double de cuivre et d'ammonium ($CuCl^2,2AzH^4Cl + 2H^2O$). On abandonne le tout pendant 12 heures sans chauffer. Le résidu contient du carbone et du cuivre ; on l'épuise par l'acide chlorhydrique et le chlorure double de cuivre et d'ammonium, jusqu'à dissolution complète du métal. Le carbone est jeté sur amiante, lavé à l'acide chlorhydrique, à l'alcool, etc., séché à 110° et brûlé.

i. — *Méthode de Richter.*

La limaille est dissoute dans le chlorure double de cuivre et de potassium ; le résidu est filtré, lavé, séché et oxydé d'après le principe de l'analyse élémentaire.

k. — *Méthode de Langley.*

On traite 1 à 3 grammes de fer par 50 à 150 cc. de sulfate de cuivre, neutralisé au préalable par la potasse caustique On chauffe légèrement pour activer la dissolution. Le résidu filtré, lavé et séché, est placé dans une nacelle à l'intérieur d'un tube de porcelaine. Le combustion se fait dans un courant d'oxygène d'après la méthode de Berzélius.

l. — *Méthode de Boussingault.*

On broie finement dans un mortier d'agate 1 gramme de limaille de fer avec 15 grammes de bichlorure de mercure et un peu d'eau ; puis on place le tout dans un verre, et on chauffe pendant une heure à 80-100°C. Le résidu est lavé à l'eau chaude, rassemblé sur un filtre en amiante, séché au bain d'air, et placé dans une nacelle de platine que l'on chauffe dans un courant d'hydrogène exempt d'oxygène, de façon à chasser tout le mercure à l'état de chlorure mercureux On pèse alors la nacelle de platine et on opère la combustion du carbone dans un courant d'oxygène. Il reste à peser de nouveau la nacelle pour avoir, par simple différence, le poids de carbone.

m. — *Modification de la méthode de Boussingault.*

Au lieu d'éliminer le bichlorure de mercure par un courant d'hydrogène, on peut le dissoudre, soit au moyen de cyanure de potassium, soit au moyen d'iodure de potassium. Dans ce dernier cas, il se forme un iodure double de mercure et de potassium très soluble, et du mercure métallique.

n. — *Méthode à l'iode et au brome,* d'après Morfitt-Booth et Eggertz.

α.— Dans un mélange de 5 grammes d'iode et 5 grammes d'eau maintenu à zéro, on ajoute 1 gramme de limaille finement pulvérisée. Le résidu de l'attaque est constitué par une substance carburée de formule $C^{80}I + 20H^2O$. Ce résidu est filtré, lavé, pesé, et soumis à la combustion. La formule $C^{80}I + 20H^2O$ correspond à 59 0/0 de carbone.

β.— Si l'on se sert de brome, il faut opérer à une température aussi basse que possible. On emploie 10 cc. de brome pour 5 grammes de substance. Le mode opératoire est le même qu'avec l'iode.

o. — *Modification à la méthode précédente.*

Au lieu d'iode, on se sert d'une dissolution d'iode dans l'iodure de fer. De cette manière, on évite d'introduire dans le dosage les impuretés que contient toujours l'iode sublimé.

p. — *Dosage du carbone combiné par la méthode d'Albano Brandt.*

On traite la limaille de fer par l'acide chlorhydrique à 24 0/0, contenant du brome en dissolution. La dissolution s'effectue en quelques minutes, lorsqu'on emploie pour 1 gramme de métal 30 à 40 c.c. d'acide chlorhydrique contenant 10 à 14 grammes de brome. L'excès de brome est chassé par une addition d'acide oxalique à chaud. La réaction est la suivante :

$$C^2H^2O^4 + 2Br = 2HBr + 2CO^2.$$

Le résidu filtré qui contient, outre le carbone combiné, des dérivés bromés, arséniés, etc. du fer, est oxydé par CrO^3 et SO^4H^2.

q. — *Méthode de Berzélius au chlorure d'argent.*

La limaille de fer est traitée à plusieurs reprises par 6 fois son poids de chlorure d'argent, en suspension dans une solution diluée de chlorure de sodium. La réaction est la suivante :

$$Fe + 2AgCl = FeCl^2 + 2Ag.$$

L'argent métallique spongieux est séparé du résidu carburé. Ce dernier est filtré, lavé, séché et oxydé d'après une méthode quelconque.

r. — *Méthode de Gurlt au chlorure d'argent.*

La limaille est mise en digestion pendant 10 à 15 jours avec une dissolution de AgCl (fraîchement précipité) dans du chlorure d'ammonium concentré. Le résidu carburé est séparé et oxydé comme précédemment.

s. — *Méthode de Berthier.*

On place la limaille dans une capsule plate, et on l'abandonne à l'air humide. Le métal oxydé est séparé du carbone, par digestion avec de l'acide chlorhydrique. Le résidu est traité d'après le principe de l'analyse élémentaire.

t. — *Méthode de Périllon.*

On pèse 0,5 grammes à 2 grammes de limaille que l'on traite par une dissolution de 10 grammes de SO^4Cu dans 50 c.c. d'eau. On chauffe pendant 1 à 2 heures en ayant soin de remuer de temps en temps. On filtre alors le mélange sur de l'amiante, et le résidu filtré est placé dans une cornue avec 20 c.c d'eau, 30 c.c. SO^4H^2 pur et 10 grammes CrO^3. L'acide carbonique qui se forme est chassé par un courant d'air dans un laveur contenant une dissolution alcaline de chlorure de baryum. Le précipité de carbonate de baryte est transformé ultérieurement en sulfate que l'on pèse. 1 gramme de SO^4Ba correspond à 0,051 grammes de carbone.

u. — *Méthode de Weyl.*

α. — *Méthode originale de Weyl.* — Cette méthode est basée sur la décomposition électrolytique du fer, en se servant comme liquide conducteur d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Le fer doit être employé sous forme d'un fragment, compact qui forme l'électrode positive ; le courant est fourni par une pile Bunsen de faible puissance. Le résidu carburé qui reste au pôle positif est oxydé d'après une des méthodes déjà décrites. Le procédé, sous cette forme, fournit généralement des résultats trop faibles, par suite du transport d'un peu de carbone au pôle négatif.

β. — *Emploi d'électrodes séparées.* — L'appareil se compose d'un vase en verre rempli jusqu'à la moitié environ d'acide chlorhydrique dilué ; c'est dans ce liquide que plonge l'électrode négative. Dans ce premier vase, on introduit un cylindre de verre fermé à la partie inférieure au moyen d'une feuille de papier parchemin, et contenant également de l'acide chlorhydrique étendu. La hauteur du liquide doit être la même dans les deux vases. L'échantillon de métal est fixé à une pince en platine que l'on plonge dans le liquide du cylindre. Le mode opératoire est le même que précédemment.

γ. — *Emploi d'une nacelle en fil de platine.* — Le fragment de fer est placé dans une nacelle en fil de platine à mailles très serrées, que l'on relie au pôle positif d'une pile Bunsen ou d'une pile de Grove. Le pôle négatif est constitué par un cylindre en platine qui plonge dans le vase à électrolyse, et qui entoure la nacelle. La dissolution exige 8 à 10 heures. Au bout de ce temps, on recueille le résidu carburé que l'on transforme par oxydation en acide carbonique.

v. — *Seconde méthode de Weyl.*

Le dissolvant est constitué par un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique.

w. — *Méthode volumétrique de Parry.*

On traite 1 à 3 grammes de fer par une solution de SO^4Cu. Après dissolution, le résidu est filtré séché et mélangé avec 50 grammes de CuO. Le tout est placé dans un tube à combustion dont l'extrémité est reliée à une trompe de Sprengel. Les gaz sont recueillis dans une éprouvette graduée, et leur analyse est effectuée à la manière ordinaire. 1 c. c. d'acide carbonique, à la température de 0°C, et sous la pression de 760^{mm} de mercure, pèse 0,0019663 grammes.

x. — *Méthode de O. Petterson et A. Smitt, permettant de séparer le graphite d'avec le carbone combiné.*

On projette 0 4 à 0,8 grammes de limaille dans du bisulfate de potasse en fusion. Le fer se transforme en $Fe^2(SO^4)^3$; le carbone combiné passe à l'état d'acide carbonique, que l'on transforme en carbonate de baryte. Enfin le graphite qui reste dans la masse fondue, peut être séparé par l'acide chlorhydrique, et dosé par une autre méthode.

ESSAI DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

Analyse des fers graphitiques.

A. — Méthodes dans lesquelles le fer est oxydé directement.

I. — Oxydation par voie sèche

a. — *Combustion avec l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène*, d'après Rose et Kudernatsch.

1.— 0,9938 grammes de fonte grise des forges de Sayner a été pulvérisé avec de l'oxyde de cuivre en poudre, et placé dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre en grains et un peu de chromate de plomb. La combustion a été conduite à la manière ordinaire. Dans cette opération, comme dans toutes les suivantes, la partie du tube contenant la substance mélangée, a été chauffée moins fortement que le reste, de façon à éviter toute fusion d'oxyde de fer à la surface des grains métalliques, ce qui gênerait l'oxydation ultérieure. Le courant d'oxygène est prolongé très longtemps, de façon à bien chasser la totalité de l'acide carbonique.

On a trouvé 0,1237 grammes de CO^2, soit 3,395 0/0 de C.

2.—0,9925 grammes du même échantillon a donné 0,1169 grammes CO^2, soit 3,212 0/0 de C.

3.—Un troisième essai sur 1,0031 grammes a donné 0,1141 grammes CO^2 soit 3,101 0/0 de C.

La combustion du fer par cette méthode exige un temps assez long, et la fin de l'opération est difficile à déterminer.

b. — *Combustion du métal avec CuO dans une nacelle*, d'après Bruno Kerl.

1.—0,5058 gr. de fonte grise (I) a été mélangé avec 2,5 gr environ de CuO dans une nacelle de platine. En arrière de la nacelle, le tube à combustion contenait de l'oxyde de cuivre ; en avant, un mélange de 1 partie $K^2Cr^2O^7$ et 8 parties K^2CrO^4. Le tout a été chauffé dans un courant d'oxygène. Après une heure de chauffe, il était difficile de voir si la combustion était complète ; l'oxygène a été déplacé par un courant d'air, et l'appareil à potasse pesé. Résultat : 0,0434 gr. CO^2, soit 2,34 0/0 de C. Le résidu de la nacelle contenait du fer non brûlé.

2. — 0,5061 gr. du même échantillon, chauffé pendant deux heures, a donné 0,0588 gr. CO^2 = 3,17 0/0 de C. Le résidu contenait encore du fer non brûlé.

c. — *Modification de Gintl.*

1.—0,5031 gr. de l'échantillon précédent a été mélangé avec CuO, et placé dans une nacelle comme précédemment. En arrière de la nacelle, CuO ; en avant, $K^2Cr^2O^7$ + 1/10 CuO. Résultat : 0,0575 gr. CO^2 = 3,12 0/0 C. Le résidu contenait un peu de graphite, après 3 heures de chauffe.

2.—0,990 gr. du même échantillon placé à même dans le tube avec une proportion beaucoup plus forte de CuO pulvérisé a donné 0,1167 gr. CO^2 = 3,214 0/0 C.

d. — *Combustion dans l'oxygène avec CuO et $PbCrO^4$*, d'après Wöhler.

1. — 1,012 grammes de substance a donné, après quarante-cinq minutes de chauffe, 0,081 gr. CO_2 = 2,241 0/0 C. La partie interne des grains métalliques contenait encore du carbone non oxydé.

2.— 1,0051 grammes du même échantillon I a donné, après 1 heure et demie de chauffe, 0,1149 gr. CO^2 = 3,11 0/0 C. Même observation que dans le premier essai.

e. — *Combustion avec $PbCrO^4$ et $KClO^3$*, d'après Regnault et Bromeis.

1.— 0,9978 gr. de fonte I a été mélangé avec $PbCrO^4$ + 1/10 $HClO^3$; en avant et en arrière de la substance, une colonne de $PbCrO^4$; le tout a été chauffé dans un courant d'oxygène. Résultat : 0,0992 gr. de CO^2 = 2,711 0/0 C. La proportion de fer non oxydé est négligeable.

2.— 1,001 gr. d'échantillon a donné dans les mêmes conditions 0,1123 gr CO^2 = 3,06 0/0 C.

f. — *Combustion avec PbO et $K^2Cr^2O^7$*, d'après Bromeis.

0,892 gr. de fonte I a donné 0,1014 gr. CO_2 = 3,101 0/0 C. La fin de la combustion n'est pas très nette.

g. — *Combustion avec de la ponce pulvérisée, de l'oxyde de cuivre et $PbCrO^4$*, d'après Mulder.

0,9001 gr. de fonte I a donné 0,1015 gr. CO^2 = 3,106 0/0 C. La combustion est longue, et la fin de l'opération n'est pas très nette.

h. — *Combustion avec $K^2Cr^2O^7$ + $PbCrO^4$*, d'après Mayer.

1. — L'opération est extrêmement longue. 1,0041 gr. de fonte I a été chauffé en tube fermé avec un mélange de 1 partie $K^2Cr^2O^7$ et 10 parties $PbCrO^4$. Après 3 heures de chauffe, le

dégagement gazeux a donné 0,0808 gr. CO^2 = 2,20 0/0 C. Le résidu contenait une forte proportion de graphite.

2. — 1,0038 gr. du même échantillon, chauffé plus longtemps encore, a donné 0,1054 gr. CO^2= 2,86 0/0 C Le résidu ne contenait pas de fer inoxydé. Néanmoins, la fin de l'opération est difficile à constater.

i. — *Combustion avec $PbCrO^4$, ou bien avec $PbCrO^4$ + CuO dans un courant d'oxygène.*

1.—0,998 gr.de fonte I mélangé avec $PbCrO^4$ seul, a donné au bout de 2 heures 0,1098 gr. de CO^2 = 3,001 0/0 C On n'a pas remarqué dans le résidu la présence de fer non brûlé.

2.— 1,011 gr. du même metal chauffé de la même manière avec un mélange de 10 parties de $PbCrO^4$ et 1 partie de CuO a donné 0,1104 gr. CO^2 = 3,012 0/0 C. Pas de carbone dans le résidu.

Les différents résultats que nous venons d'énumérer sont résumés dans le tableau I. Il en ressort clairement que les procédés d'analyse élémentaire appliqués au dosage du carbone dans la fonte grise,ne donnent jamais de résultats concordants. Outre que la fin de l'opération est toujours très difficile à reconnaître, les grains métalliques se recouvrent, dès le début, d'une couche d'oxyde de fer,qui les protège contre toute oxydation ultérieure. Le seul remède consisterait à ne pas chauffer trop fort la substance, de façon que cet oxyde ne fonde pas et conserve ainsi toute sa porosité ; mais c'est là un moyen trop délicat à appliquer pour qu'on puisse en recommander l'emploi.

Si l'on joint à cela la dépense de gaz oxygène, et le temps considérable que nécessite chaque opération, on voit que les méthodes d'analyse élémentaire ne sont recommandables à aucun point de vue.

Tableau I

MÉTAUX ANALYSÉS	MÉTHODES EMPLOYÉES	TENEUR RÉELLE	CARBONE TROUVÉ			REMARQUES
			I	II	III	
Fonte grise des forges de Sayner	Combustion avec CuO pulvérisé dans un courant d'oxygène..	3,395	3,395	3,212	3,101	
d°	Combustion avec CuO pulvérisé dans une nacelle	d°	2,34	3 17	—	Le résidu est incomplètement brûlé.
d°	Modification de la méthode précédente, d'après Gintl........	d°	3,12	3,214	—	Le résidu est incomplètement brûlé.
d°	Combustion dans une nacelle avec CuO et O	d°	2.211	3,11	—	Le résidu contient du graphite.
d°	Combustion avec $PbCrO^4$ et $KClO^3$.	d°	2,711	3,06	—	
d°	Combustion avec PbO et $K^2Cr^2O^7$	d°	3,101	—	—	
d°	Combustion avec de la ponce et CuO	d°	3,106	—	—	
d°	Combustion avec $K^2Cr^2O^7$ et $PbCrO^4$.....................	d°	2,20	2,86	—	
d°	Combustion avec $PbCrO^4$.......	d°	3,001	—	—	
d°	Combustion avec $PbCrO^4$ et $\frac{1}{10}$ CuO.....................	d°	3,012	—	—	

II. — Oxydation par voie humide

a. — *Méthode de Gmelin.*

1.—1,001 gr.de fonte grise des Forges de Sayner a été traité par 10 cc. d'une solution saturée d'acide chromique, environ 200 cc.de H^2SO^4 de densité 1,65,et environ 50 cc.de H^2SO^4 dilué de densité 1,10 ; le tout a été chauffé pendant une demi-heure. Les gaz ont été déplacés par 3 litres d air.

Résultat ; 0,0984 gr. CO^2 = 2,681 0/0 C. Le résidu de la cornue contenait du fer non dissous.

2.—1,0046 gr. du même échantillon a été traité d'une façon identique pendant 3/4 d'heure. Résultat : 0,109 gr. CO^2 = 2.966 0/0 C. Le résidu contenait du graphite.

3. —1,0003 gr. a donné 0,1122 gr. CO^2 = 3,059 0/0 C. Même observation que précédemment.

4. — 1,0048 gr. traité de la même façon pendant une heure a donné 0,1194 gr. de CO^2 = 3,24 0/0 C. Pas de résidu graphitique.

5. — 1,1691 gr. a donné dans les mêmes conditions 0,1392 gr. de CO^2 = 3,25 0/0 C. Pas de résidu graphitique.

6.— 1,0128 gr. a été traité pendant 1 h.1/2 comme précédemment; mais, à la suite du tube dessécheur, on avait placé un tube contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, suivi d'un tube en U de Marchand rempli de chlorure de calcium. Cet appareil auxiliaire était destiné à oxyder les carbures d'hydrogène qui auraient pu échapper à la première combustion ; il était suivi d'un tube d'absorption à chaux sodée.

Le premier appareil d'absorption a donné une augmentation de poids de 0,129 gr. = 3,39 0/0 C. Le second appareil n'avait pas changé de poids, et le résidu ne contenait pas de graphite.

7 — 1,015 gr. a donné dans les mêmes conditions 0,1264 gr. CO^2=3,398 0/0 C. Le second tube n'avait pas varié de poids.

b. — *Méthode de Jüptner.*

1.— 0,5081 gr. de fonte grise des aciéries Vulcan (II) a été traité par 6 gr. d'acide chromique et 200 gr. SO^4H^2 de densité 1,5 Après une demi-heure d'ébullition, les gaz ont été déplacés par un courant d'air. Résultat : 0,0746 gr. CO^2 = 4,004 0/0 C. Tout le fer était bien dissous.

2.— 0 850 gr du même échantillon traité par 10 gr. CrO^3 et 200 gr. de H^2SO^4 a donné après trois quarts d heure d'ébullition 0,1293 gr. de CO^2 = 4,150 0/0 C.

3.— 1 0049 gr. a été traité, d'après la méthode de Jüptner par 6 gr. CrO^3 et 200 gr. SO^4H^2 de densité 1,45. Le tube d'absorption était suivi d'un tube à CuO porté au rouge, et d'un tube à chlorure de calcium. Le premier tube d'absorption a donné une augmentation de poids de 0,1273 gr. = 3,455. Pendant l'opération, il s'est déposé des gouttelettes d'eau dans la partie la plus froide du tube à CuO. Le tube à chlorure de calcium accusait une augmentation de poids de 0,034 gr. Tout le fer était bien dissous.

4. — 0,985 grammes de fonte grise I a été traité par 8 grammes de CrO^3 et 200 grammes SO^4H^2 de densité 1.6.

Résultat: 0,1227 grammes de CO^2=3,401 °/₀ C. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium était de 0,005 grammes.

5. — 0,812 grammes de la même fonte, traité d'une façon identique, a donné 0,10063 grammes de CO^2 = 3,380 °/₀ C. Le poids du tube à $CaCl^2$ a augmenté de 0,002 grammes.

6. — Dans les mêmes conditions, 0,499 grammes de fonte grise II a donné 0,0748 grammes de CO^2 = 4,008 °/₀ C. Le tube à $CaCl^2$ a augmenté de 0,002 grammes.

c. — *Méthode de Rürup.*

1. — 0,409 grammes de fonte grise II a été traité d'après la méthode de Rürup, mais en employant une quantité un peu plus faible d'acide chromique (environ 30 grammes). Résultat : 0,0613 grammes de CO^2 = 4,05 °/₀ C.

2.— 0,4058 gr. de la même fonte a été traité d'une façon identique, mais en chauffant 10 minutes de plus. Résultat : 0 0616 grammes CO^2 = 4,148 °/₀ C.

3. — 0,5081 grammes de la même fonte a été traité d'une façon identique, mais en faisant suivre l'appareil d'un tube à CuO et d'un tube à $CaCl^2$. Résultat : 0,0746 grammes de CO^2 = 4.004 °/₀ C.

4.—0,4094 grammes chauffé un peu plus longtemps a donné 0.061 grammes CO^2=4,059 °/₀ C. Dans cet essai, de même que dans le précédent, une petite quantité d'eau s'est condensée dans la partie froide du tube à CuO et le tube à $CaCl^2$ a augmenté de poids. Les résidus étaient exempts de graphite.

Lorsque la fonte contient un peu de cuivre, le traitement par SO^4H^2 peut donner un peu de SO^2 qui est absorbé par la chaux sodée. Dans ce cas, la chaux sodée traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne un dégagement d'hydrogène sulfuré. Cet essai a été fait sur la chaux sodée employée dans les expériences précédentes. Il a donné des résultats négatifs.

d. — *Méthode volumétrique de Wiborgh.*

1.—0,1006 grammes de fonte I a donné, après 20 minutes de chauffe, 5,2 cc. de CO^2 à 18° C. et à la pression de 762 mm., soit 2,912 °/₀ C Le résidu contenait du fer non dissous.

2.— 0,2014 grammes de la même fonte a donné 7,6 cc. de CO^2 à 18° C. et à la pression de 765 mm., soit 2 128 °/₀ C. Le résidu contenait également du fer non dissous.

3. - 0,1001 grammes de fonte I traité pendant une demi-heure a donné 5,8 cc. de CO^2 à 18° C. et à la pression de 768 mm., soit 3,25 °/₀ de C.

4.— 0,1001 grammes du même échantillon a donné dans les mêmes conditions 5,9 cc. de CO^2 = 3,36 °/₀ de C.

En général, l'absorption d'acide carbonique par l'eau est très-notable.

Dans les essais 3 et 4, les résidus ne contenaient pas de fer non dissous.

TABLEAU II

MÉTHODES	FONTES	Nos	TENEUR TROUVÉE	TENEUR RÉELLE	REMARQUES
Méthode de Gmelin.	Fonte grise I	1	2,681	3,395	Après 1/2 h. à 1 h. de chauffe, le résidu contient encore du fer non dissous.
	d°	2	2,966	d°	
	d°	3	3,059	d°	
	d°	4	3,240	d°	Chauffé pendant 1 heure.
	d°	5	3,251	d°	
	d°	6	3,390	d°	Chauffé pendant 1 h. 1/2. L'appareil d'absorption est suivi d'un tube à CuO et d'un tube à $CaCl^2$.
	d°	7	3,398	d°	
Méthode de Jüptner.	Fonte grise II	1	4,004	4,0735	Traité par 12 fois son poids de CrO^3.
	d°	2	4,150	d°	
	d°	3	3 455	d°	Proportions variables de CrO^3 et de SO^4H^2. L'appareil d'absorption est suivi d'un tube à CuO porté au rouge, et d'un tube à $CaCl^2$. Ce dernier a toujours absorbé un certaine quantité d'eau.
	Fonte grise I	4	3,401	3,395	
	d°	5	3,380	d°	
	Fonte grise II	6	4,088	4,0735	
Méthode de Rürup.	d°	1	4,050	d°	Il a été impossible de reconnaître la présence de SO^2 dans la chaux sodée destinée à absorber l'acide carbonique.
	d°	2	4,148	d°	
	d°	3	4,004	d°	Emploi d'un tube à CuO et d'un tube à $CaCl^2$
	d°	4	4,059	d°	
Méthode de Wiborgh.	Fonte grise I	1	2,912	3,395	Chauffé 20 minutes. Le résidu contient Fe non dissous.
	d°	2	2,128	d°	
	d°	3	3,250	d°	Chauffé 30 minutes. Tout le fer est dissous.
	d°	4	3,360	d°	

Les résultats obtenus dans l'essai des méthodes fondées sur l'oxydation directe au moyen d'acide chromique et d'acide sulfurique sont résumés dans le tableau II. Ces résultats nous amènent aux conclusions suivantes :

1.— Dans la méthode de Gmelin, le col de la cornue n'étant pas suffisamment froid, une petite quantité de la dissolution peut passer dans l'appareil à acide sulfurique qui lui fait suite. Bien que les recherches sur ce point aient donné des résultats négatifs, il est possible qu'une petite quantité de CO^2 reste en dissolution dans cet appareil. De plus, la durée de l'opération indiquée par Gmelin est trop faible pour les fontes riches en graphite ; dans ce cas, l'attaque doit être prolongée pendant 1 heure 1/4 au moins, sans quoi, les résultats sont un peu trop faibles.

2. — La méthode de Jüptner, appliquée à des métaux riches en graphite, donne des résultats trop faibles, lorsqu'on emploie une quantité d'acide chromique représentant 4 ou 5 fois le poids de fonte essayée ; l'erreur est d'autant plus grande que la densité de l'acide sulfurique employé est inférieure à 1,4, chiffre indiqué par Jüptner. Les causes d'erreurs proviennent : d'abord de ce fait qu'une petite quantité de carbone peut se dégager à l'état de carbures d'hydrogène non oxydés, et ensuite de la difficulté qu'on éprouve à oxyder la totalité du graphite avec le peu de substance oxydante qu'on emploie. Il est préférable d'employer, comme le fait Gmelin, un poids de CrO^3 égal à 10-12 fois le poids de métal essayé. De plus, le réfrigérant à reflux a l'avantage de permettre une ébullition beaucoup plus énergique, et l'emploi de $CaCl^2$ à la place de SO^4H^2 comme desséchant diminue les chances d'erreur. Enfin, il est toujours préférable de prolonger l'ébullition au-delà d'une heure ; cette durée, indiquée par Jüptner, peut conduire à des résultats un peu trop faibles.

3. — La méthode de Jüptner modifiée, avec emploi de CuO au rouge, n'exige ni plus de temps, ni plus de peine, que la précédente ; elle donne de bons résultats.

4.— La méthode de Rürup donne des résultats satisfaisants. L'acide sulfureux qui pourrait résulter de l'action de SO^4H^2 sur le cuivre contenu dans la fonte, n'existe jamais qu'à l'état de traces, et ne peut en aucun cas fausser le dosage. La proportion de CrO^3 indiquée par Rürup, peut sans inconvénient être diminuée.

5.— Dans la méthode volumétrique de Wiborgh, le temps nécessaire à l'oxydation totale du graphite est plus long que ne l'indique l'auteur. Les résultats que l'on obtient ne sont pas

très-réguliers. Il faut en rechercher la cause dans l'absorption par l'eau d'une petite quantité d'acide carbonique, absorption qu'il est impossible de déterminer exactement.

Si nous rapprochons les résultats obtenus respectivement par la méthode de Gmelin et par celle de Jüptner, nous voyons que, dans l'une et l'autre, l'emploi d'un tube à CuO à la suite des appareils d'absorption détermine toujours la formation d'un peu d'eau ; ce fait est vérifié par l'augmentation de poids du tube à $CaCl^2$ qui termine l'appareil. On doit donc en conclure qu'en traitant la fonte par CrO^3 et SO^4H^2, une petite quantité du carbone combiné s'unit à l'hydrogène, pour former un hydrocarbure qui se dégage avant d'être oxydé. On peut remédier à cet inconvénient, en augmentant la proportion de CrO^3 et en employant un acide sulfurique suffisamment concentré. Dans ces conditions, la dissolution s'effectue à une température suffisamment élevée pour que l'oxydation soit complète. En tenant compte de ces réserves, les deux méthodes sont d'un emploi parfaitement recommandable.

B. — Méthodes dans lesquelles le carbone est séparé d'avec le fer, puis oxydé.

I. — Méthodes par voie sèche.

a. — *Méthode au chlore*, d'après Berzélius et Wöhler.

1.—1,2116 gr. de fonte grise I a été chauffé dans un courant de chlore exempt d'oxygène jusqu'à complète élimination du fer. Le résidu a été mélangé dans une nacelle avec de l'oxyde de cuivre en poudre. Avant la nacelle, un mélange de CuO en grains et de K^2CrO^4 ; après la nacelle, une colonne de $K^2Cr^2O^7$ et une spirale d'argent. Le tout a été chauffé sans employer l'oxygène. Résultat : 0,1241 gr. CO^2 = 2,793 °/₀ C.

L'opération a été aussi lente que dans la combustion directe de la fonte. Après 3 heures de chauffe, la fin de l'opération n'était pas très nette. Enfin le résidu contenait un peu de graphite.

2.— 1,018 gr. du même échantillon a été traité de la même manière, mais en employant un courant d'oxygène pendant la combustion, et en supprimant le bichromate de potasse. Résultat : 0,1218 gr. CO^2 = 3,27 °/₀ C. Le résidu contenait du graphite.

3 — 1,0079 gr. de la fonte manganésée II (aciéries Vulcan) a été traité par le chlore. Le résidu a été brûlé avec CuO et $PbCrO^4$, dans un courant d'oxygène. Durée : 2 h. 1/2. Résultat : 0,1048 gr CO^2 = 2,838 °/₀ C. Le résidu contenait du graphite.

4. — 1,001 gr. de fonte grise II a été traité comme dans l'opération précédente ; mais la combustion a été prolongée pendant 3 h. 1/2. Résultat : 0,151 gr. CO^2 = 4,09 °/₀ C. Le résidu ne semblait pas contenir de graphite.

5 — 0,9940 gr. de fonte grise I a été traité par le chlore. Le résidu a été oxydé par CrO^3 et SO^4H^2, d'après la méthode de Jüptner. Résultat : 0,1238 gr. CO^2 = 3,3952 °/₀ C.

6. — 1,015 gr. de fonte grise II, traité de la même manière, a donné 0.1690 grammes CO^2 = 4.454 °/₀ C.

b et c. — *Méthodes de Deville et Boussingault.*

Les quatre premiers résultats de la série *a* nous ont montré qu'il est très difficile de brûler le résidu de carbone sans crainte de laisser du graphite non oxydé. Les méthodes *b* et *c* n'ont donc pas été essayées.

II. — Méthodes par voie humide.

a. — *Méthode d'Ullgreen.*

1.— 2,010 gr. de fonte grise II a été traité par une solution de 10 gr, SO^4Cu dans 50 gr. d'eau jusqu'à complète dissolution du fer. Durée : 24 heures, en maintenant le mélange à une douce chaleur. Le résidu contenant le cuivre précipité a été filtré sur de l'amiante et oxydé dans l'appareil d'Ullgreen, au moyen de 50 cc. de SO^4H^2 concentré, 8 gr. de CrO^3 et 50 cc. de H^2O. Les gaz ont été déplacés par 6 litres d'air débarrassé au préalable de toute trace de CO^2. Résultat : 0,2461 gr. de CO^2 = 3,34 °/₀ C. Le résidu contenait du fer non dissous.

2. — 1,891 gr. de fonte grise I a été traité de la même manière, mais en doublant la proportion de CrO^3. Résultat : 0,2329 gr. CO^2 = 3,36 °/₀ C.

3. — 1,910 gr. du même échantillon traité d'une façon identique a donné 0,2346 grammes CO^2 = 3,35 °/₀ de C.

Dans ces trois dosages, il s'est condensé un peu d'eau dans le tude à ponce sulfurique. Les substances employées pour absorber CO^2 ont été essayées, afin de rechercher la présence de SO^2. Traitées par Zn et HCl, elle n'ont pas donné trace de H^2S.

b. — *Méthode de Claasen.*

1.—1,6201 gr. de fonte I a été traité d'après la méthode d'Ullgreen, et le résidu a été oxydé dans l'appareil de Claasen. Résultat : 0,20115 gr. de CO^2 = 3,381 °/₀ de C.

2. — 1,821 gr. de la même fonte, traité d'une façon identique, a donné 0,2251 grammes de CO^2 = 3,374 °/₀ de C. La durée de l'ébullition indiquée par l'auteur (1/4 d'heure) est insuffisante. La chaux sodée employée à l'absorption de CO^2 ne contenait pas trace de SO^2.

c. — *Modification à la méthode d'Ullgreen, avec emploi de l'appareil de Finkner*, d'après Sprenger.

1. — 1,051 gr. de fonte grise I a été traité par 30 cc. de solution cuivrique exactement neutralisée à la soude ; le cuivre précipité a été redissous au moyen du perchlorure de fer. Le résidu a été filtré sur de l'amiante, et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du fer ; puis il a été oxydé dans l'appareil de Finkner, d'après la méthode d'Ullgreen, mais en employant une quantité de CrO^3 supérieure à celle indiquée par l'auteur. L'acide carbonique a été absorbé dans 2 tubes à chaux sodée. Résultat : 0,1289 grammes de CO^2 = 3,342 °/₀ de C.

2. — 1,212 gr. du même échantillon traité d'une façon identique, a donné 0,1479 grammes de CO^2 = 3,328 °/₀ de C.

3. — 1,0005 gr. de substance a donné 0,1220 gr. de CO^2 = 3.32 °/₀ de C.

Le lavage du résidu exige plus de temps que ne l'indique l'auteur. Par contre, l'oxydation s'effectue facilement en une demi-heure.

d. — *Méthodes fondées sur la dissolution du fer par un sel métallique et la combustion du résidu*, d'après Berzélius, Elliot, Pearse et Creath, Richter, Gurlt, Winkler, Langley.

L'étude de toutes ces méthodes semble être *a priori* absolument inutile, puisqu'il a été démontré par l'essai de la méthode de Wöhler et de ses modifications, que le résidu graphitique obtenu par l'action du sel de cuivre, était aussi difficile à brûler que lorsqu'il se trouve combiné avec le fer. Quant aux méthodes dans lesquelles l'oxydation du carbone séparé se fait par voie humide, nous avons déjà vu qu'elles ne peuvent fournir de bons résultats, qu'autant que la température, dès le début de l'opération, est suffisamment élevée pour éviter tout dégagement d'hydrocarbure oxydé, et que le seul moyen d'atteindre ce but, était d'employer une quantité suffisante d'acide chromique, et un acide sulfurique de concentration assez forte.

e. — *Méthode de Boussingault.*

1.—1,008 gr. de fonte grise I bien pulvérisée a été broyé dans un mortier d'agate avec 15 gr. de $HgCl^2$, puis additionné d'eau et chauffé pendant une heure. Le résidu, formé de Hg^2Cl^2, de carbone et de silicium, a été rassemblé sur un filtre en amiante, lavé à l'eau chaude, séché, placé dans une nacelle de platine, et chauffé longtemps dans un courant d'hydrogène bien exempt d'oxygène, pour chasser la totalité du chlorure mercureux. Après refroidissement dans l'oxygène, la nacelle a été pesée ; puis elle a été replacée dans un tube, et chauffée pendant 2 heures dans un courant d'oxygène. Une seconde pesée a donné par différence la quantité de carbone brûlé. Résultat : 0,03276 gr., soit 3,251 °/₀. La nacelle contenait encore un petite quantité de graphite non oxydé.

2. — 1,214 gr. du même échantillon a été traité d'une manière identique ; mais Hg^2Cl^2 a été éliminé à l'état d'iodure double de potassium et de mercure par simple lavage avec de l'iodure de potassium. Après 2 h. 1/2 de combustion, la différence des pesées était de 0,0392 gr., soit 3,23 0/0 C. Le résidu contenait encore un peu de graphite.

3. — 1,112 gr. de la même fonte grise a été traité comme précédemment, en employant le cyanure de potassium pour dissoudre le chlorure mercureux. La différence des pesées, après 3 heures de combustion dans l'oxygène, était de 0,0373 gr., soit 3,351 0/0 C. Le résidu de la nacelle était presque blanc.

f. — *Méthodes au brome et à l'iode.*

L'étude de ces méthodes ne présente aucun intérêt ; elles donnent l'une et l'autre des résidus carburés, contenant en outre une proportion d'éléments halogènes qui n'est pas constante, en sorte que les résultats ne présentent aucune garantie d'exactitude.

g. — *Méthode de Berthier.*

1. — 2,001 gr. de fonte grise I ont été placés dans une capsule plate et abandonnés pendant 8 jours dans une enceinte humide. Au bout de ce temps, le produit a été traité par HCl à chaud, pour éliminer la totalité du fer. Puis le résidu a été filtré, lavé et oxydé par CrO^3 et SO^4H^2.

Le traitement à l'acide chlorhydrique a donné naissance à de l'hydrogène carboné, ce qui prouve que le fer n'était pas complètement transformé en oxyde. Le résultat devait donc être trop faible. L'oxydation a donné en effet 0,2062 gr. de CO^2 = 2,81 0/0 de C.

2. — 2,506 gr. de la même fonte ont été traités de la même manière pendant 12 jours. Au

bout de ce temps, l'oxydation était encore incomplète. Les recherches n'ont pas été poussées plus loin, le procédé étant évidemment inapplicable dans la pratique.

h. — *Méthode de Périllon.*

1. — 0,510 gr. de fonte grise I a été traité par une solution de SO^4Cu. Après filtration, le résidu carburé a été oxydé par CrO^3 et SO^4H^2 ; l'acide carbonique dégagé a été transformé en en CO^3Ba, puis en SO^4Ba, qui a été pesé. Résultat : 0g3351 gr. SO^4Ba = 0,017085 grammes de CO^2 = 3,35 0/0 de C.

2. — 0,581 gr. du même échantillon traité d'une manière identique, a donné 0,385 gr., de SO^4 Ba = 0,019638 gr. de CO^2 = 3,38 0/0 de C.

i. — *Méthode de Weyl.*

1. — 1,9876 gr. de fonte grise I a été traité par ce procédé que nous avons décrit précédemment. Le résidu carburé a été oxydé par CrO^3 et SO^4H^2. Résultat : 0,2472 grammes de CO^2 = 3,39 0/0 de C.

2. — 2,001 gr. de la même fonte ont donné dans des conditions identiques 0,244 grammes de CO^2 = 3,322 0/0 de C.

TABLEAU III

MÉTHODES	FONTES	Nos	TROUVÉ	TENEUR RÉELLE	REMARQUES
Méthode de Berzélius et Wöhler.	Fonte grise I	1	2,793	3,395	Graphite dans le résidu.
	do	2	3,27	3,395	Un peu de graphite dans la nacelle.
	Fonte grise II	3	2,838	4,0735	Combustion d'après B. Kerl.
	do	4	4,09	4,0735	
	Fonte grise I	5	3,39	3,395	Oxydation par CrO^3 et SO^4H^2.
	Fonte grise II	6	4,454	4,0735	$MnCl^2$ dans le résidu.
Méthode d'Ullgreen.	Fonte grise II	1	3,34	4,0735	La chaux sodée n'a pas absorbé de SO^2. Le résidu de l'analyse I contenait du fer non dissous.
	Fonte grise I	2	3,361	3,395	
	do	3	3,35	3,395	
Méthode de Claasen.	do	1	3,381	3,395	Une ébullition de 1/4 d'heure n'est pas toujours suffisante.
	do	2	3,374	3,395	
Modification de la méthode d'Ullgreen d'après Sprenger.	do	1	3,342	3,395	La séparation du cuivre exige beaucoup de temps.
	do	2	3,328	3,395	
	do	3	3,320	3,395	
Dissolution dans un sel métallique et combustion du résidu.	—	—	—	—	La combustion totale du graphite est toujours incertaine.
	—	—	—	—	
	—	—	—	—	
Méthode de Boussingault.	Fonte grise I	1	3,251	3,395	Le résidu contient du graphite.
	do	2	3,230	3,395	
	do	3	3,351	3,395	Le résidu est presque blanc.
Méthodes à l'iode et au brome.	—	—	—	—	Ces méthodes ne présentent aucune garantie d'exactitude pour les fontes graphitiques.
	—	—	—	—	
	—	—	—	—	
Méthode de Berthier.	Fonte grise I	1	2,81	3,395	12 jours ne suffisent pas pour oxyder totalement le fer.
	do	—	—	—	
Méthode de Périllon.	do	1	3,35	3,395	
	do	2	3,38	3,395	
Méthode de Weyl.	do	1	3,39	3,395	
	do	2	3,32	3,395	
Méthode volumétrique de Parry.	—	—	—	—	Les résultats obtenus par combustion du résidu carburé ne présentent aucune garantie d'exactitude.
	—	—	—	—	

k. — *Méthode volumétrique de Parry.*

Nous avons vu que la combustion d'un résidu carburé d'après le principe de l'analyse élémentaire est toujours imparfaite. Il n'a donc pas semblé nécessaire d'examiner cette méthode.

Le tableau III résume les résultats obtenus par l'emploi des méthodes basées sur la séparation préalable du carbone et l'oxydation ultérieure de cet élément.

Ce tableau nous amène aux conclusions suivantes :

1. — Les méthodes basées sur la séparation du carbone par voie sèche (chlore, gaz chlorhydrique, etc) et sur la combustion ultérieure du résidu carburé par les procédés les plus exacts de l'analyse élémentaire, conduisent à des résultats incertains. La fin de la combustion est toujours difficile à préciser, l'opération exige un temps considérable, et l'emploi d'une trop grande quantité de gaz. Au point de vue pratique comme au point de vue théorique, ces méthodes ne sont donc pas à recommander.

Une modification de cette méthode, basée sur la chloruration directe de la fonte et l'oxydation du résidu au moyen de CrO^3 et SO^4H^2 ne donne des bons résultats, que si l'échantillon est à peu près exempt de manganèse. Dans le cas contraire, en effet, la présence dans le résidu, de chlorure de manganèse difficilement soluble, facilite la formation d'acide chlorochromique.

2. — La méthode originale d'Ullgreen donne des résultats un peu trop faibles avec les fontes riches en graphite, lorsqu'on n'a pas soin d'augmenter la proportion de CrO^3 indiquée par l'auteur. La formation de SO^2 — si toutefois elle a lieu — n'influe pas sur les résultats.

3. — La méthode de Claasen donne de bons résultats, pourvu qu'on prolonge l'ébullition au delà de 1/4 d'heure, et qu'on emploie, comme plus haut, une quantité de CrO^3 supérieure à celle indiquée par Ullgreen.

4. — La méthode de Sprenger, qui consiste à dissoudre le cuivre précipité dans Fe^2Cl^6, exige beaucoup plus de temps que les deux précédentes, à cause de la filtration et du lavage; elle comporte du reste une cause d'erreur de plus. Les résultats se rapprochent sensiblement de ceux obtenus par la méthode originale d'Ullgreen.

L'emploi de l'appareil de Finkner semble être très avantageux.

5. — Les méthodes basées sur la dissolution de la fonte grise dans des solutions de sels métalliques et l'oxydation ultérieure du résidu carburé d'après le principe de l'analyse élémentaire, outre qu'elles exigent beaucoup trop de temps et l'emploi d'une grande quantité de gaz, ne fournissent dans aucun cas de résultats exacts. L'oxydation complète du graphite n'est jamais absolument certaine.

6. — Les mêmes raisons empêchent de préconiser la méthode de Boussingault, qu'il s'agisse de la méthode originale ou des modifications de cette méthode basées sur l'emploi de l'iodure et du cyanure de potassium pour la dissolution du chlorure mercureux.

TABLEAU IV

CATÉGORIES DE MÉTHODES	FONTE	CARBONE TOTAL TROUVÉ	CARBONE TOTAL RÉEL
Oxydation directe par voie sèche (Analyse élémentaire)....	Fonte grise I	2,946	3,395
Oxydation directe par voie humide (Gmelin, Jüptner, Rürup, Wiborgh)......	Fonte grise I Fonte grise II	3,326 4,069	3,395 4,0735
Combustion dans l'oxygène du résidu carburé séparé par voie sèche (Wöhler, Deville)......	Fonte grise I Fonte grise II	3,153 3,464	3,395 4,0735
Oxydation par voie humide du carbone séparé par un sel de cuivre, mais sans séparation préalable du cuivre précipité (Ullgreen, Claasen)......	Fonte grise I	3,361	3,395
Oxydation par voie humide du carbone séparé par un sel de cuivre, après séparation préalable du cuivre précipité (Elliot)......	Fonte grise I	3,333	3,395
Oxydation du résidu obtenu en dissolvant le fer sous l'action simultanée de HCl dilué et d'un courant électrique (Weyl, Binks)......	Fonte grise I	3,36	3,395

7. — La méthode de Berthier ne peut fournir de résultats acceptables, que si l'oxydation du fer est complète — ce qui exige un temps considérable — et si l'acide chlorhydrique employé à la dissolution de l'hydrate de fer est éliminé en totalité. En fait, cette méthode est d'une application beaucoup trop longue pour la pratique.

8. — La méthode de Périllon est également peu recommandable pour la pratique courante du laboratoire.

9. — La méthode de Weyl n'est applicable, que si l'on fait usage, comme pôle positif, d'une nacelle en fil de platine dans laquelle on place environ 2 grammes de fonte grossièrement pulvérisée; dans ces conditions, on obtient des résultats exacts. Mais, même sous cette modification, le procédé exige beaucoup trop de temps et d'attention. Si le courant est trop fort, on risque de décomposer l'acide chlorhydrique, ce qui se traduit par une perte de carbone à l'état d'hydrocarbure.

10. — La méthode volumétrique de Parry n'est pas applicable aux fontes grises; la combustion du résidu graphitique conduit à des résultats peu certains.

Le tableau IV ci-contre résume les résultats obtenus par l'application de toutes les méthodes décrites ci-dessus à l'analyse des fontes grises. Les chiffres de la première colonne représentent la moyenne arithmétique des résultats obtenus dans toutes les analyses d'une même catégorie.

Il résulte de ce tableau que, à l'exception des méthodes basées sur la combustion par voie sèche et l'analyse élémentaire, toutes les autres peuvent fournir, dans la pratique, des résultats suffisamment exacts, lorsqu'on a soin de les appliquer sous les modifications que nous avons indiquées à propos de chacune d'elles.

Analyse des fers non graphitiques.

A. — Méthodes dans lesquelles le fer est oxydé directement.

I. — Oxydation par voie sèche.

a. — *Combustion avec CuO et un peu de $PbCrO^4$ dans un courant d'oxygène*, d'après Rose et Kudernatsch.

1. — 0,910 gr. de fonte blanche I a été traité comme nous l'avons vu pour les fers graphitiques. Le dégagement gazeux a été lent et irrégulier. Après deux heures trois quarts de chauffe, le tube a été balayé par un courant d'oxygène, et l'appareil à potasse a été pesé. Résultat : 0,1428 gr. de CO^2 = 4,281 °/₀ de C.

2. — 0,821 gr. de la même fonte a donné dans des conditions identiques 0,1209 grammes de CO^2 = 4.011 °/₀ de C.

Dans ces deux analyses, la fin de la réaction était difficile à reconnaître.

b. — *Combustion au moyen de CuO pulvérisé dans une nacelle*, d'après Bruno Kerl.

1. — 1,010 gr. de fonte blanche I a été mélangé avec cinq fois son poids d'oxyde de cuivre pulvérisé. La partie antérieure du tube contenait un peu de chromate de potasse.

Le tout a été chauffé dans un courant d'oxygène pendant deux heures. Résultat : 0,148 gr. de CO^2 = 3,994 °/₀ de C.

2. — 0,523 gr. de la même fonte a donné dans des conditions identiques 0,0789 grammes de CO^2 = 4.119 °/₀ de C.

Dans ces deux analyses, le résidu de la nacelle traité par l'acide chlorhydrique, a donné un dégagement d'hydrogène carboné.

c. — *Combustion dans un courant d'oxygène de la substance mélangée avec CuO et un peu de $PbCrO^4$ dans une nacelle*, d'après Wöhler.

1. — 1,3072 gr. de limaille d'acier fondu a été traité pendant une heure et demie d'après cette méthode. Résultat : 0,0476 gr. de CO^2 = 0,99 °/₀ de C. Le tube de contrôle n'a pas donné d'augmentation de poids appréciable.

2. — 1,0027 gr. du même acier a donné, au bout de deux heures, 0,0396 gr. de CO^2 = 1,075 °/₀ de C. Le tube de contrôle n'avait pas changé.

Dans ces deux essais, le residu contenait des particules attirables à l'aimant et qui, traitées par l'acide chlorhydrique, donnaient un dégagement d'hydrogène carboné.

d. — *Combustion avec $PbCrO^4$ et $KClO^3$*, d'après Regnault et Bromeis.

1. — 0,999 gr. de fonte blanche a été mélangé avec du chromate de plomb contenant 1/10ᵉ de $KClO^3$, et placé dans un tube à combustion. En avant et en arrière de la substance, une colonne de CrO^4Pb portée au rouge. Après plusieurs heures de chauffe, comme l'appareil à potasse

n'indiquait plus de dégagement gazeux, le tube a été balayé pendant un quart d'heure avec de l'oxygène, puis avec de l'air exempt d'acide carbonique. Résultat : 0,13415 gr. de CO^2 = 3,66 % de C.

2. — 0,5029 gr. de fonte blanche a donné dans les mêmes conditions 0,0758 grammes de CO^2 = 4,121 % de C.

Dans ces deux essais, le contenu du tube était entièrement fondu et ne semblait pas contenir de fer non oxydé.

e. — *Combustion avec PbO et $K^2Cr^2O^7$*, d'après Bromeis.

0,581 gr. de fonte blanche I a été mélangé avec PbO et $Cr^2O^7K^2$ et chauffé pendant deux heures dans un tube à combustion. Au bout de ce temps, le tube a été balayé par un courant d'oxygène. Résultat : 0,0809 gr. de CO^2 = 3,801 % de C.

f. — *Combustion avec de la pierre ponce et CuO*, d'après Mulder.

0,592 gr. de fonte blanche I a été mélangé avec de la pierre ponce pulvérisée, de l'oxyde de cuivre et un peu de chromate de plomb. Le tout a été chauffé au rouge dans un tube à combustion. Le dégagement gazeux a cessé au bout de 2 h. 1/2. Après balayage du tube par un courant d'oxygène, puis par de l'air purifié, l'appareil à potasse a été pesé. Résultat : 0,0915 gr. de CO^2 = 4,214 % de C.

g. — *Combustion avec $K^2Cr^2O^7$ et $PbCrO^4$*, d'après Mayer.

1.— 0,821 gr. de fonte blanche I a été brûlé avec un mélange de 1 partie $K^2Cr^2O^7$ et 10 parties $PbCrO^4$. Après 2 h. 1/2 de chauffe, il était impossible de déterminer si la réaction était achevée. Après avoir fait passer un courant d'oxygène dans le tube pendant une heure, l'appareil d'absorption a été pesé. Résultat : 0,103 gr. de CO^2 = 3,422 % de C.

2. — 0,891 gr. de fonte blanche I a donné dans les mêmes conditions 0,1248 grammes de CO^2 = 3,82 % de C.

Dans les deux cas, le contenu du tube se présentait sous forme d'une masse fondue absolument homogène.

h. — *Combustion dans un courant d'oxygène de la substance mélangée à CuO et placée dans un tube contenant $PbCrO^4$ et CuO.*

1. — 0,832 gr. de fonte blanche I a été chauffé dans ces conditions pendant 2 h. 1/2. Puis le tube a été balayé pendant 1/2 heure par un courant d'oxygène. Résultat : 0,1165 grammes de CO^2 = 3,821 % de C.

TABLEAU V

MÉTHODES	FERS	Nos	CARBONE TROUVÉ	CARBONE RÉEL	REMARQUES
Combustion dans l'oxygène de la substance mélangée avec CuO	Fonte blanche I d°	1 2	4,281 4,011	4,301 4,301	
Combustion dans une nacelle de la substance mélangée avec CuO	d° d°	1 2	3,994 4,119	4,301 4,301	
Combustion dans une nacelle avec colonnes de CuO et $PbCrO^4$, et courant d'oxygène	Acier fondu d°	1 2	0,900 1,075	1,175 1,175	Forte proportion de fer non oxydé dans le résidu.
Combustion avec $PbCrO^4$ et $KClO^3$	Fonte blanche I d°	1 2	3,600 4,121	4,301 4,301	
Combustion avec PbO et $K^2Cr^2O^7$	Fonte blanche I d°	1 2	3,801 —	4,301 —	
Combustion avec pierre ponce, CuO et un peu de $PbCrO^4$	d° d°	1 2	4,214 —	4,301 —	
Combustion avec $K^2Cr^2O^7$ et $PbCrO^4$	d° d°	1 2	3.422 3,820	4,301 4,301	
Combustion avec $PbCrO^4$ + 1/10 CuO de la substance mélangée avec CuO	d° d°	1 2	3,821 3,681	4,301 4,301	

2. — 0,921 gr. de fonte blanche I a donné dans les mêmes conditions 0,1243 grammes de CO^2 = 3,681 °/₀ de C.

Dans ces deux essais, le résidu de la combustion contenait du fer non oxydé. Ce résidu, traité par l'acide chlorhydrique, donnait un dégagement d'hydrogène carboné.

Les résultats obtenus dans l'analyse des fers non graphitiques par l'emploi de méthodes basées sur le principe de l'analyse élémentaire sont consignés dans le tableau V.

Il ressort clairement de ce tableau que les méthodes en question donnent toutes des résultats incertains et, en général, trop faibles.

Il faut noter cependant, que dans le cas où l'on fait usage de substances comburantes infusibles à la température de l'opération (Méthodes de Rose, Bruno Kerl), ces substances, en conservant toute leur porosité, permettent une combustion beaucoup plus complète du fer et du carbone. Quoiqu'il en soit, les écarts que l'on constate entre les différents chiffres obtenus par l'emploi d'une même méthode, ne permettent pas de recommander un seul de ces procédés.

II. — OXYDATION PAR VOIE HUMIDE.

D'après l'étude que nous avons déjà faite de ces méthodes, à propos des fers graphitiques, on peut prévoir que leur application aux métaux non graphitiques sera beaucoup plus facile, et demandera un temps moins considérable. Néanmoins, dans le cas actuel, il se dégage une plus forte proportion de carbone combiné à l'état d'hydrogène carboné, et on ne peut prévoir *a priori* l'influence que peut avoir ce dégagement sur les résultats. C'est dans le but de résoudre cette question que les recherches suivantes ont été entreprises :

a. — *Méthode de Gmelin.*

1. — 1,0001 gr. de fonte blanche I a été traité d'après la méthode de Gmelin déjà décrite, mais en adoptant la modification suivante : Les gaz, à leur sortie de l'appareil, étaient parfaitement desséchés, puis dirigés dans un tube à combustion séché avec le plus grand soin et contenant de l'oxyde de cuivre que l'on portait au rouge ; à la suite de cet appareil se trouvait un tube à chlorure de calcium, puis les tubes d'absorption. Après 20 minutes d'ébullition, les gaz furent chassés au moyen d'un courant d'air que l'on prolongea pendant 20 minutes, puis les tubes furent pesés.

Résultat : 0,1585 gr. de CO^2 = 4,322 °/₀ de C. Le tube à chlorure de calcium accusait une augmentation de poids de 0,0002 gr., et le tube de contrôle une augmentation égale.

2. — 0,911 gr. de fonte blanche I a donné dans les mêmes conditions 0,1446 grammes de CO^2 = 4,331 °/₀ de C. Le tube à $CaCl^2$ accusait une augmentation de poids de 0,0004 gr. et le tube de contrôle une augmentation de 0,0006 gr.

b. — *Méthode de Jüptner.*

1.— 1,0061 gr. de fer puddlé I a été traité d'après la méthode de Jüptner décrite précédemment, en employant toutefois un tube à oxyde de cuivre suivi d'un tube à chlorure de calcium à la suite des premiers appareils de dessiccation. Le métal a été traité par 6,5 gr. de CrO^3, et de l'acide sulfurique de densité 1,41. Après une ébullition d'une demi-heure, les gaz ont été déplacés par de l'air dépourvu d'acide carbonique. Résultat : 0,159 gr. de CO^2 = 4,3 °/₀ de C. Le poids du tube à $CaCl^2$ avait augmenté de 0,0304 gr., et celui du tube de contrôle avait augmenté de 0,0009 gr. Quelques gouttelettes d'eau s'étaient condensées dans la partie la plus froide du tube à oxyde de cuivre et chromate de plomb.

2.— 0,811 gr. de l'échantillon précédent a été traité de la même manière, mais en employant 12 gr. de CrO^3 et de l'acide sulfurique de densité 1,40. Résultat : 0,1287 gr. de CO^2 = 4,328 °/₀ de C. Le tube à $CaCl^2$ avait augmenté de 0,0051 gr. et le tube de contrôle avait augmenté de 0,004 gr.

3. — 1,0112 gr. du même fer traité par 6 gr. de CrO^3 et 200 gr. de SO^4H^2 de densité 1,6 a donné 0,1594 gr. de CO^2 = 4,299 °/₀ de C. Le tube à $CaCl^2$ avait augmenté de 0,0180 gr.

4. — 1,041 gr. du même fer traité dans des conditions identiques a donné 0,1648 gr. de CO^2 = 4,318 °/₀ de C.

c. — *Méthode de Rürup.*

1.— 0,512 gr. de fonte blanche I a été traité, d'après la méthode de Rürup, par une solution de sulfate de cuivre. Le résidu a ensuite été oxydé au moyen de 30 gr. de CrO^3 et 60 cc. de SO^4H^2 dilué, en ayant soin de maintenir l'ébullition pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, les gaz ont été déplacés par un courant d'air que l'on a prolongé pendant un quart d'heure. Les gaz, avant de passer dans les appareils d'absorption, étaient dirigés dans un tube contenant un mélange de CuO et de CrO^4 Pb porté au rouge. Résultat : 0,0810 gr. de CO^2 = 4,315 °/₀ de C.

Le tube à chlorure de calcium et le tube de contrôle n'avaient pas varié de poids.

2. — 1,002 gr. de fonte blanche I traité de la même manière, en employant 40 gr. de CrO^3, a donné 0,1588 grammes de $CO^2 = 4,321$ 0/0 de C. L'appareil à $CaCl^2$ avait augmenté de 0,0004 grammes ; le tube de contrôle avait augmenté de 0.0008 grammes.

d. — *Méthode volumétrique de Wiborgh.*

1. — 1.1002 grammes de fer puddlé a été traité, d'après la méthode de Wiborgh, par une solution de sulfate de cuivre, et le résidu oxydé par CrO^3 et SO^4H^2.

Après 10 minutes d'ébullition, on a obtenu 7,6 c.c. d'acide carbonique à la température de 18°, C et sous la pression de 765mm, soit 4,266 0/0 de C.

2. — 0,1006 grammes de fer puddlé a donné dans les mêmes conditions, mais après 20 minutes d'ébullition, 7,8 c.c. de $CO^2 = 4,368$ 0/0 de C.

Tableau VI

MÉTHODES	FERS	Nos	CARBONE TROUVÉ	CARBONE RÉEL	POIDS D'EAU OBTENU PAR OXYDATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE	REMARQUES
Méthode de Gmelin........	Fonte blanche I	1	4,322	4,301	—0,0002	
	d°	2	4,331	4,301	0,0004	
Méthode de Jüptner	d°	1	4,301	4,301	0,0304	6 gr. CrO^3 } SO^4H^2 de
	d°	2	4,328	4,301	0.0052	12 gr. » } densité 1,4
	d°	3	4,299	4,301	0,0180	6 gr. CrO^3 } SO^4H^2 de
	d°	4	4,318	4,301	— 0,003	12 gr. » } densité 1,6
Méthode de Rürup....	d°	1	4,315	4,301	0.0000	
	d°	2	4.321	4,301	0,0004	
Méthode de Wiborgh.......	d°	1	4,266	4,301	—	Ebullition : 10 minutes
	d°	2	4,368	4,301	—	Ebullition : 20 minutes

Le tableau VI résume les expériences sur le dosage direct de l'acide carbonique par voie humide, dans les fers non graphitiques. Il ressort de ce tableau que les méthodes de Gmelin et de Rürup donnent de bons résultats, lorsqu'on a soin d'observer les conditions que nous avons indiquées. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium est négligeable dans un cas comme dans l'autre. Lorsqu'on fait usage d'un tube à oxydation dans la méthode de Jüptner, il est nécessaire d'employer une quantité d'acide chromique supérieure à celle que l'auteur a indiquée ; la concentration de l'acide sulfurique doit être également augmentée.

La méthode volumétrique de Wiborgh ne fournit que des résultats approchés, pour la raison que nous avons déjà indiquée ; il est, en effet, impossible de déterminer exactement la quantité d'acide carbonique absorbé par l'eau, cette quantité variant d'une expérience à l'autre. Néanmoins, cette méthode peut trouver son emploi dans la pratique courante, et toutes les fois qu'on peut se dispenser de résultats rigoureux. Outre qu'elle est d'une application très rapide, elle a l'avantage de n'exiger aucune manipulation de gaz tel que l'oxygène, et supprime toutes les pesés de tubes.

B. — Méthodes dans lesquelles le carbone est séparé d'avec le fer, puis oxydé.

I. — Oxydation par voie sèche

a. — *Méthode au chlore,* d'après Berzélius et Wöhler

1. — 2,0043 grammes d'acier Bessemer finement pulvérisé ont été chauffés au rouge dans un courant de chlore sec et exempt d'oxygène. Le résidu a été brûlé dans un courant d'oxygène en faisant usage d'une spirale d'argent.

Résultat : 0,0339 grammes $CO^2 = 0,461$ 0/0 de C.

2. — 1,631 grammes d'acier Bessemer traité de la même manière a donné 0,0312 gr. de $CO^2 = 0,488$ 0/0 de C.

3. — 1,221 grammes de fonte blanche I a été traité de la même façon par un courant de chlore jusqu'à élimination complète du fer. Le résidu a été épuisé par l'eau pour séparer les

chlorures non volatils (notamment celui de manganèse): puis il a été filtré sur de l'amiante, séché et brûlé dans un courant d'oxygène. Résultat : 0,1925 grammes de CO^2 = 4,301 0/0 de C.

4. — 0,901 grammes de la même fonte a encore été traité par le chlore, mais sans lavage ultérieure du résidu. Résultat : 0,1414 grammes de CO^2 = 4,280 0/0 de C.

Dans ces quatre essais, le tube a été obstrué par le chlorure ferrique, qui se sublime et se condense dans les parties froides. On peut remedier à cet inconvénient, en faisant usage de tubes beaucoup plus gros.

b. — *Méthode à l'acide chlorhydrique gazeux.*

1. — 1,5952 grammes d'acier Bessemer a été chauffé au rouge dans un courant d'acide chlorhydrique pur jusqu'à complète élimination du fer. Le résidu a été brûlé dans un courant d'oxygène en faisant usage d'une spirale en argent. Résultat : 0,0260 grammes CO^2 = 0,445 0/0 de C.

2. — 1,5987 grammes du même acier a donné 0,0239 grammes de CO^2 = 0,410 0/0 de C.

La volatilisation du fer par l'acide chlorhydrique exige beaucoup plus de temps que par l'emploi du chlore.

c. — *Méthode au bichlorure de mercure.*

1.— 1,6607 grammes d'acier Bessemer a été chauffé avec du bichlorure de mercure dans un tube à combustion. Après pesée de la nacelle, celle-ci a été remplacée dans le tube, et le résidu a été brûlé dans un courant d'oxygène ; puis la nacelle a été pesée de nouveau. Différence de poids : 0,0088 grammes = 0,532 0/0 de C.

2.— 1,611 grammes d'acier Bessemer a été traité par un courant de chlore ; le résidu a été brûlé dans un courant d'oxygène et l'acide carbonique absorbé dans un appareil à potasse. Résultat : 0,0254 grammes de CO^2 = 0,431 0/0 de C.

Toutes ces méthodes au chlore, à l'acide chlorhydrique et au bichlorure de mercure, exigent un temps assez long. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau VII. On peut constater que la méthode au chlore fournit les meilleurs résultats, bien que les chiffres obtenus par les deux autres procédés soient suffisamment exacts pour la pratique courante. Le résultat un peu fort obtenu par la méthode au bichlorure de mercure, provient sans doute de la présence dans le résidu d'une petite quantité de chlorure métallique qui a été volatilisé pendant la combustion.

Tableau VII

MÉTHODES	FERS	Nos	CARBONE TROUVÉ	CARBONE RÉEL	REMARQUES
Méthode de Berzélius et Wöhler.	Acier Bessemer.	1	0,461	0,474	
	d°	2	0,480	0,474	
	Fonte blanche I.	3	4,301	4,301	Le résidu a été lavé.
	d°	4	4,280	4,301	Le résidu n'a pas été lavé.
Méthode de Deville.	Acier Bessemer.	1	0,445	0,474	
	d°	2	0,410	0,474	
Méthode de Boussingault.	Acier Bessemer.	1	0,532	0,474	Le carbone a été dosé par perte de poids de la nacelle après combustion dans l'oxygène.
	Acier Bessemer.	2	0,431	0,474	C dosé à l'état de CO^2.

Si l'on compare les résultats 3 et 4 obtenus par la méthode de Wöhler, on voit que, pour les fers manganésés, il n'est pas indispensable d'épuiser le résidu par l'eau, lorsqu'on a soin d'employer une spirale d'argent pendant la combustion.

Ces methodes ne sont recommandables que pour la pratique courante, et surtout lorsqu'on cherche à faire un certain nombre de dosages consécutifs dans un temps limité. Dans ce cas, il est toujours avantageux de faire usage de tubes assez larges.

II. — Oxydation par voie humide.

La plupart des méthodes de cette catégorie sont basées sur une séparation préalable du fer, au moyen de solutions de sels métalliques. Toutes ces méthodes ont été essayées avec les modifications qui avaient déjà été reconnues nécessaires dans l'analyse des fers graphitiques.

a. — *Méthode d'Ullgreen-Claasen.*

1. — 0,821 grammes de fonte blanche I a été traité par une solution de sulfate de cuivre à chaud. Le résidu a été traité par 40 cc. de SO^4H^2 concentré et 8 grammes d'acide chromique dans l'appareil de Claasen. L'acide carbonique dégagé a été absorbé dans un tube à chaux sodée. Résultat : 0,1298 grammes de CO^2 = 4,310 0/0 de C.

2. — 0,5001 grammes de fonte blanche I traité de la même manière a donné 0,0798 gr. de CO^2 = 4,323 0/0 de C.

3. — 0,8112 grammes de la même fonte a été traité d'une façon identique, mais en faisant usage de l'appareil de Finkner. Résultat : 0,1276 grammes de CO^2 = 4,191 0/0 de C.

4. — 2,024 grammes de la même fonte ont été traités par la solution cuivrique dans l'appareil même qui sert à l'oxydation. Après dissolution complète du fer, la liqueur a été décantée, et le résidu chauffé pendant une heure avec 8 grammes d'acide chromique cristallisé, et 40 cc. d'acide sulfurique concentré. Puis, les gaz ont été déplacés au moyen d'un courant d'air pendant une demi-heure. Le tube d'absorption avait augmenté de 0,305 grammes, et le tube témoin de 0,011 grammes. Résultat : 4,259 0/0 de C.

Il est très facile de décanter la liqueur, sans entraîner la moindre particule de carbone. Il faut noter cependant que la dissolution du fer au moyen du sulfate de cuivre dégage une légère odeur.

Pour déterminer si l'acide sulfurique retient de l'acide carbonique, on a fait bouillir le résidu pendant une heure, en faisant passer à travers le liquide un courant d'air absolument exempt d'acide carbonique. A sa sortie de l'appareil, le gaz traversait les tubes à acide sulfurique destinés à dessécher l'acide carbonique, puis un flacon de Wolff contenant de l'eau de chaux. Aucun trouble n'ayant été constaté, on peut en conclure que les traces d'acide carbonique que peut retenir l'acide sulfurique sont certainement chassées, lorsqu'on déplace les gaz au moyen d'un courant d'air après l'oxydation.

Pour déterminer si l'action du cuivre sur l'acide sulfurique peut donner naissance à de l'acide sulfureux, la chaux sodée du tube d'absorption a été traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique. Les gaz étaient dirigés dans un flacon laveur contenant un mélange de chlorure et de nitrate de plomb en dissolution. Pour les trois premiers dosages, l'expérience a donné un résultat négatif. Pour le quatrième, on a remarqué des traces de coloration rougeâtre dues probablement à du chloro-sulfure de plomb. En présence de ce résultat, un second essai a été effectué en opérant sur des quantités plus considérables :

11,2 grammes de cuivre réduit, correspondant à 10 grammes de fer, ont été traités par 200 grammes d'acide sulfurique de densité 1,6 et 40 grammes d'acide chromique dissous, en sorte que le cuivre, l'acide sulfurique et l'acide chromique se trouvaient être dans les mêmes proportions que pour le dosage d'après la méthode d'Ullgreen. Le tout a été maintenu pendant une heure à l'ébullition dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, après quoi on a fait passer un courant d'air pendant une heure. L'air, après dessiccation, traversait un flacon laveur contenant un peu d'eau distillée, puis un laveur à potasse. L'eau distillée, additionnée d'un réactif oxydant, ne précipitait pas par le chlorure de baryum. De même, la solution alcaline traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique ne donnait aucun dégagement d'hydrogène sulfuré.

b. — *Méthode de Berzélius.*

1.— 1,011 grammes de fonte blanche I a été traité par une solution concentrée de chlorure cuivrique à la température ordinaire. Au bout de 24 heures, la dissolution du fer n'était pas encore complète. Après deux jours, le cuivre réduit a été dissous par digestion avec du chlorure de cuivre et de l'acide chlorhydrique ; le résidu a été filtré sur de l'amiante, lavé, séché et brûlé d'après le principe de l'analyse élémentaire. Résultat : 0,1598 grammes de CO^2 = 4,314 0/0 de C.

2.— 1,002 grammes de fonte blanche I a donné dans les mêmes conditions 0,1586 grammes de CO^2 = 4,318 0/0 de C.

Le résidu carburé soumis à la combustion avait la consistance du sable et se laissait très-facilement laver.

c. — *Méthode d'Elliot.*

1.— 1,125 grammes de fonte blanche I a été traité pendant deux jours par une solution de chlorure cuivrique à la température ordinaire. Le cuivre réduit a été dissous au moyen de chlorure de cuivre et le résidu filtré et lavé a été traité par 10 gr. de CrO^3 et 200 cc. de SO^4H^2 de densité 1,6. Résultat : 0,1774 grammes de CO^2 = 4,298 0/0 de C.

d. — *Méthode de Sprenger.*

1.—1001 grammes de fonte blanche I a été traité par une solution de sulfate de cuivre neu

tralisée au préalable. Le cuivre réduit a été dissous au moyen de chlorure cuivrique ; le carbone a été jeté sur filtre, lavé, séché et brûlé dans un courant d'oxygène. Résultat : 0,1568 gr de CO^2 = 4,271 0/0 de C.

2. — 0.980 grammes de la même fonte traité d'une façon identique a donné 0,1538 gr. de CO^2 — 4,280 0/0 de C.

e. — *Méthode de Pearse et Creath.*

1. — 1,231 grammes de fonte blanche I a été traité par 30 cc. d'une solution de chlorure double de cuivre et d'ammonium. Le tout a été abandonné pendant 24 heures en ayant soin d'agiter à plusieurs reprises de façon à renouveler les surfaces d'attaque. Au bout de ce temps, le fer était dissous en totalité. Le cuivre réduit a été dissous par addition d'acide chlorhydrique ; puis le résidu a été filtré, lavé, séché et brûlé dans un courant d'oxygène. Résultat : 0,1946 grammes de CO^2 = 4,310 0/0 de C.

2. — 1,011 grammes de la même fonte a donné dans des conditions identiques 0,1594 gr. de CO^2 = 4,301 °/₀ de C.

f. — *Méthode de Langley.*

1.— 1,012 gr. de fonte blanche I a été traité par 100 cc. d'une solution saturée de chlorure double de cuivre et de potassium. Au bout de 24 heures, le fer était dissous en totalité. Le résidu a été filtré, lavé, séché, et brûlé dans un courant d'oxygène. Résultat : 0,1580 gr. de CO^2 = 4,25 °/₀ de C.

2. — 1,210 gr. de la même fonte a été traité d'une façon identique, mais en employant une dissolution de sulfate de cuivre. Résultat : 0,1882 gr. de CO^2 = 4,242 °/₀ de C.

g. — *Méthode au chlorure d'argent* d'après Berzélius et Gurlt.

1. — 1501 gr. de fonte blanche I a été placé dans un verre contenant 150 cc. d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, avec un fragment de chlorure d'argent fondu pesant environ 10 gr. Le tout a été abandonné sous une cloche de verre. Au bout de huit jours, le résidu carburé contenait encore du fer métallique. L'essai fut considéré comme nul.

2. — 1,542 gr. de fonte blanche I a été traité par une solution concentrée de sel ammoniac contenant en dissolution 10 gr. environ de chlorure d'argent fraichement fondu. Après 8 jours, le fer était complètement dissous. Le résidu carburé a été séparé de l'argent, traité par l'acide chlorhydrique dilué, pour dissoudre le peu d'oxyde de fer qui s'était formé, lavé à l'eau distillée, filtré, séché et brûlé d'après le principe de l'analyse élémentaire, en faisant usage d'une spirale d'argent. Résultat : 0,2396 gr. de CO^2 = 4,238 °/₀ de C.

Il faut bien se garder de chauffer la dissolution dans le but d'accélérer l'attaque car, dans ces conditions, il se dégage toujours une certaine quantité de carbures d'hydrogène, et cette quantité est encore plus grande, si l'on fait usage d'une solution de sel marin ordinaire pour dissoudre le chlorure d'argent.

h. — *Méthode de Boussingault.*

1. — 1,005 gr. de fonte blanche I a été broyé avec 15 gr de bichlorure de mercure et quelques gouttes d'eau ; le tout a été maintenu pendant une heure à la température de 80° C. Le résidu a été filtré sur de l'amiante, lavé à l'eau chaude, séché, placé dans une nacelle de platine, et chauffé dans un courant d'hydrogène exempt d'oxygène. Après pesée, la nacelle a été replacée dans le tube, et chauffée dans un courant d'oxygène, de façon à brûler le carbone. Une fois cette opération terminée, le courant d'oxygène a été remplacé par un courant d'hydrogène, de façon à ramener à l'état de fer métallique la petite quantité d'oxyde de fer qui aurait pu se trouver dans le résidu. Enfin, la nacelle a été pesée de nouveau. Résultat : 0,0435 gr. = 4,331 °/₀ de C.

2. — 1,112 gr. de la même fonte a été traité d'une façon identique, mais en faisant usage d'iodure de potassium pour dissoudre le chlorure mercureux. Résultat : 0,0482 gr. = 4,340 °/₀ de C.

Dans toutes les méthodes basées sur la dissolution du fer au moyen d'un sel métallique, le résidu que l'on obtient est très-compact, et se laisse laver facilement ; néanmoins, sa combustion exige un temps assez considérable.

i. — *Méthode d'Eggertz à l'iode.*

1. — 1,112 gr. de fonte blanche I a été mélangé avec 5 gr. d'eau et 5 gr. d'iode pur ; le tout a été maintenu à la température de 0° C ; le léger dégagement gazeux que l'on a constaté s'explique aisément par ce fait que la fonte contenait du silicium. Après 15 heures, le résidu a été jeté sur filtre, séché à 98° C. jusqu'à poids constant, pesé, chauffé au rouge jusqu'à

combustion complète du résidu carburé et pesé de nouveau. Résultat : 0,0794 gr. = 4,281 °/₀ de C.

2. — 1,012 gr. de la même fonte a donné, dans des conditions identiques, une différence de poids de 0,0724 gr. = 4,291 °/₀ de C.

3. — 5,0522 gr. d'acier Bessemer ont donné une perte de poids de 0,0406 gr. = 0481 °/₀ de C

4.— 5,5620 gr. du même acier ont donné une perte de poids de 0,0440 gr. = 0,475 °/₀ de C.

j. — *Méthode au brome.*

L'emploi de cette méthode est peu recommandable Outre que les vapeurs de brome sont très-incommodantes, l'emploi de cette substance, comme dissolvant du fer en présence d'eau, fournit un résidu gélatineux qu'il est presque impossible de détacher du verre. Comme d'ailleurs les résultats déjà fournis par cette méthode dans l'analyse de l'acier Thomas étaient beaucoup trop faibles, l'auteur a jugé inutile d'en poursuivre l'étude.

k. — *Méthode à l'acide chlorhydrique bromé*, d'après Ullgreen et Claasen.

1,522 gr de fonte blanche I a été traité par l'acide chlorhydrique bromé de densité 1,12, dans un verre recouvert d'un verre de montre. La liqueur a été évaporée ensuite au bain-marie, après addition de 8 gr. d'oxalate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique eut cessé complètement. Après avoir étendu d'eau, le résidu a été filtré et lavé, jusqu'à ce que les eaux de filtration cessent de donner la réaction du chlore. Le résidu bromé et carburé a été oxydé par CrO^3 et SO^4H^2 dans un appareil d'Ulgreen et Claasen. L'appareil était suivi d'un tube contenant une spirale d'argent maintenue au rouge. Résultat : 0,2422 gr. de CO^2 = 4,340 °/₀ de C.

l. — *Méthode de Périllon.*

Cette méthode n'a pas été essayée ; nous avons déjà vu, à propos des fers graphitiques, le peu de précision qu'elle offre.

m. — *Méthode de Weyl et ses modifications.*

α. — *Fer forgé.*

1.— Un fragment de fer forgé pesant 18,2510 grammes a été dissous dans l'acide chlorhydrique dilué (1 : 10) sous l'action d'un courant fourni par un élément Bunsen. La méthode a été appliquée sous la modification β indiquée précédemment à propos des fers graphitiques. La dissolution du fer a exigé 15 heures. Le résidu carburé qui s'était en partie déposé sur la feuille de papier parchemin a été rassemblé sur un filtre en amiante, lavé et oxydé au moyen d'un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique. Résultat : 0,0149 gr. de CO^2 = 0,285 °/₀ de C.

2. — 16,822 grammes du même échantillon ont donné dans des conditions identiques 0,0148 gr. de CO^2 = 0,274 °/₀ de C.

β. — *Fonte blanche.*

1.— 5,281 grammes d'acier Thomas ont été traités comme précédemment. Résultat : 0,169 gr. de CO^2 = 3,98 °/₀ de C.

2. — 6,584 grammes de fonte blanche I ont donné un résidu carburé partiellement déposé sur le parchemin. Cette portion du résidu présentait très-nettement la structure cristalline du fer ; l'autre portion, qui adhérait au fer non dissous, a été détachée, comme dans le dosage précédent, au moyen d'une barbe de plume. Résultat : 0,1912 gr. de CO^2 = 4,275 °/₀ de C.

γ. — Acier.

1 — 2,825 grammes d'acier Bessemer grossièrement pulvérisé ont été traités d'après la modification γ de la méthode de Weyl. Le carbone s'étant partiellement transporté à l'électrode négative, l'expérience n'a pas été poursuivie.

2. — Un fragment compact du même acier pesant 3,0561 grammes a donné 0,0506 gr. de CO^2 = 0,452 °/₀ de C.

3.— 2,0030 grammes d'acier fin ont donné 0,0807 gr. de CO^2 = 1,098 °/₀ de C. Le lavage du résidu jusqu'à élimination complète du chlore a exigé un temps assez long.

n. — *Méthode de Weyl basée sur l'emploi d'une solution diluée de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.*

1 — 3,420 grammes de fer forgé ont été traités d'après cette méthode, en faisant usage d'une nacelle en fil de platine. L'opération a fourni un résidu compact qui, oxydé par CrO^3 et SO^4H^2,

a donné 0,0364 gr. de CO^2 = 0,291 °/₀ de C. Le résidu avait été placé dans l'appareil d'Ullgreen-Claasen sans filtration préalable ni lavage.

Pendant la dissolution du fer, la liqueur s'est colorée en vert, par suite de la formation de sels doubles d'oxyde de chrome.

2. — 2,0053 grammes d'acier fin ont donné dans les mêmes conditions 0,0793 grammes de CO^2 = 1,075 0/0 de C.

3. — 2,118 grammes d'acier Bessemer ont donné 0,0359 gr. de CO^2 = 0,441 0/0 de C. Un peu de carbone s'était porté au pôle négatif.

o. — *Méthode volumétrique de Parry.*

En raison des imperfections de cette méthode, elle a été étudiée sous la modification suivante :

1. — 1,002 grammes de fonte blanche I a été traité à chaud par une dissolution de sulfate de cuivre. Le résidu total a été filtré, lavé, séché et brûlé d'après le principe de l'analyse élémentaire. Résultat : 0,1554 gr. de CO^2 = 4,229 0/0 de C.

TABLEAU VIII

MÉTHODES	FERS	Nos	CARBONE TROUVÉ	CARBONE RÉEL	REMARQUES
Méthode d'Ulgreen-Claasen.....	Fonte blanche I	1	4,310	4,301	CrO^3 = 10 à 15 fois le poids du fer.
	d°	2	4,323	4,301	
	d°	3	4,291	4,301	
	d°	4	4,259	4,301	CrO^3 = 4 fois le poids du fer.
Méthode de Berzélius au chlorure cuivrique..................	d°	1	4,314	4,301	
	d°	2	4,318	4,301	
Modification d'après Elliot......	d°	1	4,298	4,301	
Méthode de Sprenger et Hogg..	d°	1	4,271	4,301	
	d°	2	4,280	4,301	
Méthode de Pearse et Creath...	d°	1	4,310	4,301	
	d°	2	4,301	4,301	
Méthode de Langley............	d°	1	4,2[illegible]8	4,301	
	d°	2	4,242	4,301	
Méthode de Berzélius-Gurlt au chlorure d'argent	d°	1	—	4,301	Fer incomplètement dissous.
	d°	2	4,248	4,301	
Méthode de Boussingault	d°	1	4,331	4,301	
	d°	2	4,340	4,301	
Méthode d'Eggertz (à l'iode)....	d°	1	4,281	4,301	0,5 °/₀ de silicium.
	d°	2	4,291	4,301	
	Acier Bessemer.	3	0,481	0,474	0,03 °/₀ de silicium.
	d°	4	0,475	0,474	
Méthode d'Albano Brandt..... .	Fonte blanche I	1	—	4,301	Dosage anormal.
	d°	2	4,340	4,301	
Méthode originale de Weyl.....	Fer forgé.	1	0,285	0,290	Avec électrodes séparées d'après la modification β.
	d°	2	0,274	0,290	
	Fonte blanche I.	3	4,275	4,301	
	Acier Thomas.	4	3,980	4,1	
	Acier Bessemer.	5	-	0,474	D'après la modification γ.
	d°	6	0,452	0,474	Avec électrodes séparées.
	Acier fin.	7	1,098	1,098	
Seconde méthode de Weyl (dissolution par $K^2Cr^2O^7$ et SO^4H^2 sous l'action d'un courant électrique)	Fer forgé.	1	0,291	0,290	
	Acier fin.	2	1,075	1,098	
	Acier Bessemer.	3	0,441	0,474	
Méthode de Parry............ .	Fonte blanche I	1	4,24	4,301	L'acide carbonique a été pesé.
	d°	2	4,23	4,301	

2. — 1,0042 grammes de la même fonte a donné 0,1564 gr. de CO^2 = 4,248 0/0 de C.

Les résultats obtenus dans l'analyse par voie humide des fers non graphitiques sont résumés dans le tableau VIII. Ce tableau nous amène aux conclusions suivantes :

1. — Le dosage du carbone par dissolution du fer dans le sulfate de cuivre et oxydation ultérieure du résidu, donne des résultats suffisamment exacts, bien que la dissolution du fer soit presque toujours accompagnée d'un dégagement imperceptible d'hydrogène carboné.

L'action du cuivre sur l'acide sulfurique concentré ne donne de l'acide sulfureux, qu'autant que la proportion d'acide chromique employé est insuffisante.

L'absorption d'acide carbonique par l'acide sulfurique ne constitue pas une source d'erreurs.

L'application de cette méthode est facilitée par l'emploi des appareils de Claasen ou Finkner avec réfrigérant ascendant.

2. — La méthode de Berzélius au chlorure de cuivre donne de bons résultats, mais exige plus de temps que la précédente. On peut l'abréger d'ailleurs, en appliquant la modification d Elliot, qui consiste à oxyder le résidu par CrO^3 et SO^4H^2, au lieu de le brûler dans l'oxygène.

3.— La méthode de Sprenger basée sur la dissolution du fer par le sulfate de cuivre neutre, dissolution du cuivre par le perchlorure de fer et combustion du résidu carburé est presque aussi compliquée que celle de Bunsen. Elle donne des résultats un peu plus faibles, mais néanmoins suffisamment exacts.

4. — La méthode de Pearse et Creath, dans laquelle on fait usage de chlorure double de cuivre et d'ammonium, a l'avantage d'exiger un temps beaucoup moins considérable — 12 heures environ — et de fournir des résultats au moins aussi exacts que la méthode de Bunsen.

5. — La méthode au chlorure double de cuivre et de potassium n'a que l'avantage d'employer un produit qui peut être obtenu à l'état de pureté parfaite, tandis que le chlorure d'ammonium contient parfois de petites quantités de substances carbonées. Comme nous l'avons vu, le résidu carburé est brûlé dans un courant d'oxygène. Si l'on remplace le chlorure double de cuivre et de potassium par le sulfate de cuivre, les résultats en carbone sont un peu faibles, car il est difficile d'oxyder complètement la masse de cuivre dans laquelle se trouve enfermé le résidu carburé.

6. — La méthode de Berzélius et Gurlt au chlorure d'argent, donne de bons résultats, mais exige un temps assez long, surtout lorsqu'on fait usage de chlorure d'argent fondu.

7. — La méthode de Boussingault, basée sur la dissolution du fer par le bichlorure de mercure, et la pesée de la nacelle avant et après combustion du résidu, donne des résultats un peu trop forts. Ce résidu est hygrométrique ; de plus, il peut retenir de l'hydrogène.

8.—La méthode d'Eggertz à l'iode donne de bons résultats, aussi bien avec la fonte blanche à 0,5 0/0 de silicium, qu'avec l'acier presque exempt de ce métalloïde. Séché à 100° C, l'iodure de carbone contient 60 0/0 de carbone. La dissolution du fer au moyen de l'iode exige 24 heures.

9. — La méthode basée sur la dissolution du fer dans le brome, et la combustion du résidu bromé donne des résultats inexacts ; le carbone que l'on obtient dans ces conditions se présente sous la forme d'une masse gélatineuse difficile à séparer et à laver.

L'emploi d'acide chlorhydrique bromé, et l'oxydation ultérieure du résidu par CrO^3 et SO^4H^2 donne d'assez bons résultats. Les chiffres obtenus sont généralement un peu forts, parce que le résidu retient une petite quantité de brome. En somme, cette méthode ne présente aucun avantage spécial sur toutes celles qui sont basées sur l'emploi de CrO^3 et SO^4H^2. En revanche, elle exige des manipulations beaucoup plus désagréables, et la dissolution du fer est toujours accompagnée d'un léger dégagement d hydrogène carboné.

10.— La méthode de Weyl donne de bons résultats, pourvu que l'on prenne les précautions indispensables à ce genre d'opération. Si le courant est trop fort, l'acide chlorhydrique sera décomposé, et le chlore mis en liberté pourra oxyder le carbone.

On ne peut faire usage d'un treillis de platine qu'avec les fers donnant un résidu carburé très cohérent ; sans quoi, les particules de carbone qui se déposent à l'électrode négative, sont très difficiles à détacher.

L'emploi d'une corbeille en fil de platine présente, dans certains cas, un avantage spécial ; il permet en effet d'opérer sur de la limaille. Ce mode d'analyse est indispensable, lorsqu'on a affaire à un métal non homogène ; il suffit alors de prélever des échantillons en différents points de la pièce métallique.

L'emploi d'électrodes séparées est indispensable pour les métaux donnant un résidu carburé pulvérulent.

En résumé, la méthode de Weyl n'est recommandable que pour les métaux parfaitement homogènes, et lorsqu'on peut effectuer l'analyse sur un fragment quelconque.

L'emploi d'une solution de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, au lieu d'acide chlorhydrique, présente cet avantage que le résidu carburé obtenu n'a pas besoin d'être lavé, et qu'on peut le traiter directement par CrO^3 et SO^4H^2 dans l'appareil d'Ullgreen-Claasen.

11. — La méthode de Parry présente sur celle de Wiborgh, cet avantage que l'acide carbonique est recueilli sur le mercure, en sorte qu'on évite la cause d'erreur due à l'absorption d'une petite quantité de ce gaz par l'eau. Par contre, l'oxydation du résidu carburé mélangé au cuivre métallique, rend la combustion assez longue, et les chiffres obtenus sont un peu faibles. Dans ces conditions, la méthode de Wiborgh est encore préférable.

Tableau IX

MODE OPÉRATOIRE	FERS	CARBONE TROUVÉ	CARBONE RÉEL
Analyse élémentaire	Fonte blanche I. Acier fondu.	3,924 0,988	4,301 1,075
Oxydation directe par voie humide. (Gmelin, Jüptner, Rürup, Wiborgh.)	Fonte blanche I.	4,312	4,301
Combustion dans l'oxygène du résidu séparé par voie sèche. (Wöhler.)	d° Acier Bessemer.	4,2905 0,4715	4,301 0,474
Oxydation (analyse élémentaire) du résidu obtenu par un sel de cuivre, mais sans séparation préalable du cuivre métallique. (Langley, Parry.)	Fonte blanche I.	4,240	4,301
Oxydation (analyse élémentaire) du résidu obtenu par un sel de cuivre, mais après séparation préalable du cuivre métallique. (Berzélius, Sprenger, Pearse et Creath.)	d°	4,279	4,301
Oxydation par voie humide du résidu obtenu par un sel de cuivre, sans séparation préalable du cuivre métallique. (Ulgreen, Claasen.)	d°	4,308	4,301
Oxydation par voie humide du résidu obtenu par un sel de cuivre, mais après séparation préalable du cuivre métallique. (Elliot.)	d°	4,298	4,301
Dissolution dans l'iode ou l'acide chlorhydrique bromé et combustion ultérieure du résidu carburé (Eggertz, Brandt.)	d° Acier Bessemer.	4,304 0,478	4,301 0,474
Dissolution au moyen du bichlorure de mercure et pesée du résidu avant et après combustion. (Boussingault.)	Fonte blanche I.	4,3555	4,301
Oxydation du résidu obtenu par décomposition électrolytique. (Weyl.)	Acier Thomas. Fer forgé. Acier Bessemer. Acier fin. Acier fondu. Fonte blanche I.	3,980 0,283 0,4465 1,0865 1,050 4,275	4,105 0,290 0,474 1,098 1,075 4,301

Le tableau IX donnera une idée de l'exactitude relative des diverses méthodes employées au dosage du carbone dans les fers non graphitiques. Les chiffres qu'il contient représentent la moyenne des résultats obtenus dans l'étude de chaque procédé.

APPENDICE

Recherches sur les méthodes de dosage du graphite dans le fer et l'acier.

Tous les traités de chimie analytique sont d'accord sur les faits suivants :

1° — Le graphite séparé du fer n'étant jamais pur, sa pesée directe conduit à des résultats erronés.

2° — La méthode de Boussingault, qui consiste à chauffer au rouge le résidu obtenu par l'action du bichlorure de mercure sur le fer, conduit à des résultats trop faibles.

3° — L'oxydation du graphite par voie humide (acide chromique et acide sulfurique) est toujours préférable à une combustion dans l'oxygène.

Quant aux diverses méthodes recommandées pour isoler le graphite, elles sont absolument contradictoires.

Frésénius recommande d'attaquer le fer par l'acide chlorhydrique moyennement concentré et chaud, jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé. On lave alors le graphite à l'eau chaude, à la potasse, à l'alcool et à l'éther, et on le transforme en acide carbonique par l'acide chromique.

Blair dissout le fer dans l'acide nitrique de densité 1,20 (15 cc. d'acide par gramme de métal). Le résidu est filtré sur de l'amiante, lavé à l'eau chaude, à la potasse chaude de densité 1,1, à l'eau chlorhydrique, et finalement à l'eau chaude. Après traitement à l'alcool et à l'éther, le résidu est pesé. Cette méthode avait déjà été proposée par Morfitt et Booth.

Ledebur recommande d'attaquer le fer par l'acide nitrique de densité 1,18, et de maintenir à l'ébullition pendant une heure. Le résidu est filtré sur amiante, lavé, puis oxydé par CrO^3 et SO^4H^2, ou brûlé dans un courant d'oxygène, après dessiccation à 120°-130° C.

Karsten qui, le premier, indiqua la présence du graphite dans la fonte, employait comme dissolvant l'acide sulfurique dilué.

L'étude de toutes ces méthodes a été faite par M. Göttig de la façon suivante :

A. — Séparation du fer par l'acide chlorhydrique.

a. — *Méthode de Frésenius.*

1. — 1,253 grammes de fonte grise II a été traité par l'acide chlorhydrique de densité 1,1. Le mélange a été chauffé au bain de sable, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. Après 6 heures d'attaque, le résidu a été filtré sur amiante, lavé à l'eau chaude, puis avec 30 cc. d'une lessive de potasse de densité 1,1, de nouveau à l'eau chaude, et finalement à l'alcool et à l'éther. Le résidu a été placé dans un appareil de Finkner et oxydé au moyen de 30 cc. d'une solution d'acide chromique (1 : 1) et de 120 cc. d'acide sulfurique (1 : 1). Après 1 heure 1/2 d'ébullition, les gaz ont été déplacés par un courant d'air pendant une demi-heure et le tube à chaux sodée a été pesé. Résultat : 3,291 °/₀ de graphite.

2. — 1,514 grammes de fonte grise II a été traité par l'acide chlorhydrique pendant 5 heures. Le résidu a été maintenu à l'ébullition pendant une demi-heure avec une solution de potasse caustique. Le dosage final a été effectué comme précédemment. Résultat : 3,193 °/₀ de graphite.

3. — 1,454 grammes de fonte grise I a été traité par l'acide chlorhydrique à une douce chaleur pendant 3 heures ; puis le liquide a été porté à l'ébullition pendant 1/4 d'heure. Après décantation, le résidu a été lavé à l'eau chaude, puis additionné de 30 cc. de potasse caustique ; le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant 1/4 d'heure. Le dosage a été effectué comme dans les deux premiers essais. Résultat : 2,890 °/₀ de graphite.

b. — *Seconde méthode à l'acide chlorhydrique.*

1. — 1,5043 grammes de fonte grise II a été traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique de densité 1,12. Le résidu a été filtré sur amiante, et lavé à l'eau chaude. L'oxydation a été effectuée au moyen de 40 cc. d'acide chromique (1 : 1) et de 120 cc. d'acide sulfurique (1 : 1) ; l'ébullition a été maintenue pendant 2 heures et les gaz ont été déplacés par un courant d'air pendant une demi-heure. Résultat : 0,1827 grammes de CO^2 = 3,306 °/₀ de graphite.

2. — 1,5012 de la même fonte a été traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique pendant 2 heures. Résultat : 0,1653 grammes de CO^2 = 3,030 °/₀ de graphite.

3. — 1,505 grammes de la même fonte a été traité dans des conditions identiques, mais l'ébullition a été maintenue pendant 3 heures. Résultat : 3,135 °/₀ de graphite.

B. — Séparation du fer par l'acide nitrique.

a. — *Méthode de Blair.*

1. — 1,489 grammes de fonte grise II a été traité pendant 5 heures à une douce chaleur par de l'acide nitrique de densité 1,2. Le résidu filtré a été lavé avec de l'eau bouillante, puis avec de la potasse caustique, et oxydé enfin par CrO^3 et SO^4H^2 dans un appareil de Finkner. Résultat : 3,140 °/₀ de graphite.

2. — 1,5034 grammes de la même fonte a été traité à l'ébullition pendant une heure par de l'acide nitrique de densité 1,20. Le résidu a été traité comme dans l'essai précédent. Résultat : 2,944 °/₀ de graphite.

b. — *Seconde méthode à l'acide nitrique.*

1. — 1,5024 grammes de fonte grise II a été attaqué par 50 cc. d'acide nitrique de densité 1,2

et le tout a été maintenu à l'ébullition pendant une heure. Le résidu lavé à l'eau chaude a été oxydé comme précédemment. Résultat : 3,169 °/₀ de graphite.

2. — 1,5071 grammes de la même fonte, traité pendant 2 heures à l'ébullition par de l'acide nitrique, a donné 0,1702 grammes de CO^2 = 3,080 °/₀ de graphite.

3. — 1,558 grammes de fonte grise I a été traité comme précédemment. Résultat : 2,821 °/₀ de graphite.

C. — Dissolution par ébullition avec SO^4H^2 dilué, lavage a l'eau chaude et oxydation du résidu par CrO^3 et SO^4H^2.

1. — 1,5044 grammes de fonte grise II a été dissous et maintenu à l'ébullition pendant deux heures avec 100 cc. d'acide sulfurique dilué (1 partie SO^4H^2 et 5 parties H^2O). Le résidu a été jeté sur amiante, lavé à l'eau chaude, et oxydé par CrO^3 et SO^4H^2. Résultat : 0,1979 grammes de CO^2 = 3,588 °/₀ de graphite.

Tableau X

MÉTHODES	FERS	Nos	GRAPHITE TROUVÉ	GRAPHITE RÉEL	REMARQUES
Dissolution dans HCl à une douce chaleur ; lavage du résidu à l'eau, à la potasse, à l'alcool et à l'éther ; oxydation par CrO^3 et SO^4H^2 (Frésénius)	Fonte grise II	1	3,291	3,104	Attaqué pendant 6 heures.
	d°	2	3,193	3,104	Attaqué pendant 5 heures.
	Fonte grise I	3	2,890	2,855	Attaqué pendant 3 heures
Dissolution par ébullition avec HCl ; lavage du résidu à l'eau chaude ; oxydation par CrO^3 et SO^4H^2	Fonte grise II	1	3,306	3,104	Attaqué pendant 1 heure.
	d°	2	3,030	3,104	Attaqué pendant 2 heures.
	d°	3	3,135	3,104	Attaqué pendant 3 heures.
Dissolution dans AzO^3H ; lavage du résidu à la potasse, sans emploi d'alcool ni d'éther; oxydation par CrO^3 et SO^4H^2 (Blair)	d°	1	3,140	3,104	Attaqué pendant 5 heures.
	d°	2	2,944	3,104	Attaqué pendant 1 heure.
Dissolution par ébullition prolongée avec AzO^3H ; lavage du résidu à l'eau chaude seulement ; oxydation par CrO^3 et SO^4H^2 (Ledebur)	d°	1	3,169	3,104	Attaqué pendant 1 heure.
	d°	2	3,080	3,104	Attaqué pendant 2 heures.
	Fonte grise I	3	2,821	2,855	Attaqué pendant 1 heure.
Dissolution par ébullition avec SO^4H^2 dilué. Lavage à l'eau bouillante ; oxydation du résidu par CrO^3 et SO^4H^2	Fonte grise II	1	3,588	3,104	Attaqué pendant 2 heures.

Les résultats obtenus par toutes ces méthodes sont résumés dans le tableau X. Nous en tirerons les conclusions suivantes :

1. — La durée du lavage à l'eau, à la potasse, à l'alcool, et à l'éther est considérablement diminuée, lorsqu'on prolonge suffisamment l'ébullition avec HCl ou AzO^3H.

2. — L'emploi d'acide nitrique conduit à des résultats un peu plus faibles que l'emploi d'acide chlorhydrique. On peut admettre en effet qu'une très-petite quantité de graphite est oxydée par le premier de ces réactifs.

3. — L'acide nitrique reste cependant bien préférable à l'acide chlorhydrique, car il fournit dans un temps plus court, un résidu absolument exempt de carbone non graphitique.

Marc Merle.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 23 avril. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. de Marignac, correspondant de la section de Chimie, décédé à Genève, le 15 avril 1894.

— Sur un exemple d'approximations successives divergentes. Note de M. E. Picard.

— Quelques remarques préliminaires sur le mécanisme de la désassimilation des albuminoïdes, et la formation de l'urée dans l'économie, par M. Armand Gautier.

Cette note a été inspirée à l'auteur par les communications de M. Kauffmann sur la physiologie du foie et surtout par la publication faite par M. Chauveau, publication intitulée « la vie et l'énergie chez l'animal ». M. Gautier, tout en admettant qu'une grande partie de l'urée se forme dans le foie aux dépens des matières protéiques, ou de leurs dérivés les plus immédiats, n'est pas de l'avis de M. Chauveau, qui pense que c'est par une combustion, une oxydation de ces dernières, que l'urée prend naissance. Pour lui, c'est par fermentation que l'urée se produit principalement, en vertu d'un mecanisme d'hydratation et sous accès d'oxygène. En ce qui touche le foie, il est impossible d'admettre que la cellule hépatique soit un milieu oxydant. Du reste, il a remarqué depuis longtemps qu'elle est le lieu de réductions énergiques; et Ehrlic l'a démontré en injectant du sulfo-indigotate de soude ou de la céruléine dans les veines des cobayes ou des lapins vivants. Ces substances, qui sont inoffensives, sont réduites par l'hydrogène et par suite décolorées, tandis que la moindre quantité d'oxygène suffit pour les recolorer. Or, lorsqu'on sacrifie les animaux injectés, on trouve le foie exempt de matière colorante bleue, tandis que le sang et son sérum sont fortement colorés. De même, la partie corticale des reins, les parties blanches du cerveau et de la moëlle, le parenchyme pulmonaire et, à un degré moindre, les muscles, réduisent l'indigo bleu et la céruléine auxquels ils cèdent de l'hydrogène durant la vie. Mais, de tous ces milieux, le foie est le plus réducteur; c'est un milieu essentiellement hydrogénant, et, par conséquent, on ne saurait admettre que l'urée s'y forme par oxydation.

Du reste, une expérience récente de M. Ch. Richet démontre que le foie forme de l'oxygène, en dehors de toute intervention de l'oxygène extérieur. Elle a été faite sur le foie d'un chien bien portant. On extirpe cet organe, une partie est flambée, et puis trempée dans un bain de paraffine fondue ; l'autre sert à doser l'urée extemporairement

Au bout de 4 heures, l'urée est dosée dans la partie conservée dans la paraffine; on constate que sa quantité a considérablement augmenté, dans la proportion de 0,20 à 0,80 pour 1000 gr. Cette urée a été caractérisée en nature.

Cette propriété de former de l'urée par dédoublement anaérobie des albuminoïdes, n'appartient pas en propre seulement aux cellules du foie. Elle est générale : *les protoplasmas de la plupart des cellules de l'économie sont presque tous réducteurs.* Leurs matières albuminoïdes s'y transforment en urée, en vertu des dédoublements des molécules protéiques provoqués par hydratation fermentative. En même temps que les corps azotés, apparaissent les autres termes de cette désagrégation : le glycogène, la cholestérine dans le foie ; les hydrates de carbone, les graisses surtout, dans les autres cellules de l'économie. La désassimilation s'y fait à quelques variantes près, comme dans les cellules hépatiques.

A l'exception de l'urée et des corps azotés correspondants directement éliminés par les urines, ces *produits* de la désintégration directe des albuminoïdes des protoplasmas (glycogène, sucre, graisses), sont ensuite soumis à l'oxydation : mais on peut dire que cette seconde phase de la désassimilation n'atteint que les *produits* dérivés de l'activité directe du protoplasma, ou leurs similaires fournis par l'alimentation, et se passe à la périphérie, pour ainsi dire, de la cellule, et non dans sa partie essentiellement active protoplasmique, presque partout réductrice.

En raison des considerations précédentes, relatives au rôle réducteur du protoplasma, M. Gautier n'a-t-il pas hésité à admettre que cette réduction doit être accompagnée non seulement de corps très réducteurs, très toxiques, ce que l'expérience démontre, mais encore de la production d'hydrogène. Or, M. Gréhant vient d'annoncer qu'il a trouvé de l'hydrogène libre dans les gaz du sang normal, hydrogène que l'on avait confondu avec de l'azote.

— Observations sur les remarques de M. Gautier, par M. A Chauveau.

En réponse aux observations précédentes, M. Chauveau fait remarquer que dans son opuscule, il montre que l'urée peut provenir exclusivement d'un processus d'oxydation directe des matières albuminoïdes, avec ou sans formation de graisses et d'hydrates de carbone. Mais ce n'est là qu'un point très circonscrit dans l'exposition du sujet qui fait l'objet de son travail, une sorte d'épisode qu'il n'a pas développé, et pour cause. En effet, M. Chauveau dit avec juste raison que nous manquons de documents expérimentaux suffisamment exacts pour nous prononcer *hic et nunc* sur la nature des processus intimes qui accompagnent la transformation de l'énergie dans la profondeur des tissus. Du reste, il n'a pas nié la possibilité de la formation de l'urée par un double processus d'hydratation et de dédoublement. Ce qu'il a affirmé, c'est, d'une part, que les manifestations propres du métabolisme énergétique astreint au travail physiologique lui-même, doivent être étudiées sur l'animal en état d'abstinence, si l'on veut être renseigné exactement sur la nature et la valeur de ces manifestations ; d'autre part, qu'elles se présentent alors comme des actes essentiellement aérobies. Elles se présentent aussi quand on les étudie dans leur ensemble avec les bilans d'entrée et de sortie qui font connaître le poids (?) du potentiel disparu, l'oxygène absorbé, l'acide carbonique excrété par le poumon, les excreta rendus par les voies urinaires, la chaleur produite. Le rapport de

l'oxygène employé aux combustions organiques, et de l'acide carbonique produit par ces combustions est tel, qu'il faut bien admettre que ce ne sont pas seulement les graisses, mais encore les albuminoïdes résorbés qui ont été oxydés directement par l'oxygène. Tout au moins cela semble-t-il vrai pour la plus grande partie de ces albuminoïdes. Qu'il y en ait qui échappent à cette action directe de l'oxygène et qui donneraient naissance aux produits de la vie anaerobienne, c'est ce que M. Chauveau n'a nié nulle part. Il s'agit là d'une question toute particulière ; or, le but du savant physiologiste était : l'utilisation de l'énergie par le travail physiologique. Du reste, si l'on examine la marche que donne un excès d'alimentation animale, aux courbes de l'excrétion azotée, de la consommation d'oxygène, de l'exhalaison d'acide carbonique, et de la thermogenèse, on ne peut comprendre que la formation de l'urée aux dépens des albuminoïdes se produise autrement que par un processus d'oxydation directe.

M. Berthelot fait observer aussi que la production de l'urée dans l'économie, quel qu'en soit le mécanisme, équivaut à une formation d'acide carbonique et d'ammoniaque, l'urée se changeant en ces corps par hydratation. L'ammoniaque génératrice de l'urée ne pourrait dériver en principe d'une réduction, attendu que tous les composés azotés de l'économie connus jusqu'à ce jour, alcalis ou alcalamides, dérivent en définitive de l'ammoniaque par déshydratation. Jusqu'à ce jour, on n'a trouvé ni dérivés nitriques ou nitrosés, ni dérivés de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine ; dès lors, la production de l'urée dans l'économie se rattache nécessairement aux mêmes processus chimiques que celle de l'acide carbonique, et l'on ne saurait nier que le cycle total des réactions qui aboutissent à l'urée et à l'acide carbonique dans un être vivant ramené chaque jour à l'état normal par le jeu combiné de la nutrition et de la respiration et des secréteurs, et au sein d'un organisme traversé incessamment par un sang chargé d'oxygène, est essentiellement un cycle d'oxydation et d'oxydation complète.

Cette observation fort judicieuse de M. Berthelot est absolument péremptoire et se base sur des faits constants et connus. En effet, l'hydratation des matières albuminoïdes ne saurait s'arrêter au terme *urée*, qui est un composé incomplet, et dont la tendance est de toujours compléter sa molécule. M. Berthelot aurait pu ajouter que dans toutes les expériences faites sur l'hydratation des albuminoïdes, on n'a jamais pu s'arrêter au terme urée, que cette action s'est poursuivie jusqu'aux limites de la transformation totale dans les composés générateurs de l'urée, ammoniaque et acide carbonique. Il aurait pu dire encore que l'urée se forme dans l'oxydation des albuminoïdes par le permanganate, comme l'a démontré Béchamp, et confirmé Ritter et Lossen, ce dernier ayant trouvé de la guanidine qui peut être considérée comme une amidine de l'urée. De plus, Loew a démontré que le permanganate ne décomposait pas l'urée. Williamson a du reste prouvé, en partant de l'oxamide, que l'urée pouvait se produire par oxydation de cet amide; or, s'il y avait eu hydratation, il aurait obtenu de l'oxalate d'ammoniaque.

En outre, il n'y a qu'à rappeler la formation de l'urée par le procédé de Liebig : on part d'un produit d'oxydation des matières albuminoïdes, le ferrocyanure de potassium, que l'on oxyde pour faire l'urée.

Quant à l'identité des produits azotés formés, dans la fermentation bactérienne anaérobie, avec ceux qui prennent naissance dans le processus vital cellulaire, elle n'est pas une preuve irréfutable et n'autorise pas à admettre que l'urée est un produit d'hydratation des albuminoïdes.

Du reste, dans les fermentations bactériennes, on n'a jamais obtenu d'urée, comme l'avoue lui-même M. Gautier, mais ses produits d'hydratation ultime, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. En outre, si les toxines, les ptomaïnes peuvent être considérées comme dérivant immédiatement des albuminoïdes par hydratation, et cela en raison de la fonction amide de ces corps, leur existence n'a rien de surprenant. Ces corps ayant récupéré l'eau qui manquait à leur molécule pour la compléter, ne subissent plus l'hydratation ; en outre, beaucoup d'entre eux sont des dérivés pyridiques, et on sait combien sont stables ces composés ; la pyridine elle-même est remarquable par sa résistance à l'oxydation. On peut du reste concevoir leur formation par le fait d'une oxydation d'amines grasses. Est-ce que Kœnigs n'a pas obtenu la pyridine par l'action de l'oxyde de plomb sur l'éthylallylamine? Est-ce que Skraup n'a pas obtenu la quinoleine par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'aniline et de glycérine en présence d'un agent oxydant? La pyridine ne dérive-t-elle pas des alcaloïdes végétaux, par une oxydation qui les transforme en dérivés cabopyridiques, et de là en pyridine.

M. Gautier allègue comme preuve de l'hydratation de matières albuminoïdes et de la déshydratation, le fait de la transformation en peptones, puis le retour des peptones aux albuminoïdes. Or, cette hydratation et cette déshydratation ont lieu avant que les albuminoïdes soient dans le torrent circulatoire, et aient par consequent subi l'action de l'oxygène.

En ce qui concerne l'influence de l'oxygène absorbe, il ne faudrait pas trop se servir de cela comme base d'une argumentation solide, car les voies d'absorption de ce corps sont si nombreuses et l'une des principales, l'absorption cantanée, est si mal étudiée, que l'on ne peut rien etablir d'exact. Même en admettant cette insuffisance comme absolument démontrée, elle ne viendrait nullement à l'encontre de la formation de l'urée par oxydation des albuminoïdes. Car, ne peut-il pas y avoir production d'oxygène au sein de l'organisme, aux dépens des dérivés qui y prennent naissance ou existent déjà? Est-ce que le sang, en abandonnant son oxygène, ne peut pas produire sur certains composés oxygénés un dédoublement analogue à celui qu'exerce la fibrine sur l'eau oxygénée?

De plus, qui prouve qu'au sein de l'économie, en vertu de la chaleur dégagée par les réactions qui s'y passent, il ne se produit pas un dedoublement de l'acide carbonique qui donnerait de l'acide percarbonique, comme l'a démontré M. Bach, dans de récentes recherches sur le mécanisme de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. Ce corps se décomposerait ensuite

en acide carbonique, eau, oxygène, très probablement avec formation intermédiaire d'eau oxygénée ; à son tour, l'oxygène réagirait sur les albuminoïdes, sur les différents composés azotés ou ammoniacaux, et pourrait même engendrer aux dépens de ces derniers azotés de l'ammoniaque, comme cela a lieu dans leur oxydation par le permaganate de potasse en solution alcaline, ainsi que l'ont démontré MM. Wanklyn et Chapmann. (Nous pourrions ajouter encore que M. Drechsel a basé sur cette dernière réaction une théorie de la formation de l'urée, et que M. Salkowski a même émis l'hypothèse que l'urée était un produit synthétique de l'organisme). Cette hypothèse du reste permettrait d'expliquer la formation de l'urée aux dépens des sels ammoniacaux, qui se transformeraient en carbonate d'ammoniaque, lequel, en présence d'ammoniaque naissante, produirait l'uree. Enfin, la présence de l'hydrogène dans les gaz de la respiration s'explique par la diffusion du gaz provenant de l'intestin où il se produit par suite de réactions ou fermentations secondaires n'ayant pas lieu dans l'intérieur des tissus.

Du reste, comme le dit très bien Gorup Bezanez, on doit considérer l'urée comme le produit final d'oxydation des matières albuminoïdes, et nous sommes loin de connaître d'une manière complète tous les termes isolés de cette série de transformations ; mais nous devons avouer qu'un certain nombre de corps contenus dans l'économie animale, nettement définis d'ailleurs au point de vue de leurs fonctions physiologiques, ne peuvent être employés autrement que comme des produits de dédoublements intermediaires, l'allantoine, l'alloxane, la guanine, la sarcine, la xanthine, l'acide urique appartenant à cette catégorie. Sans pouvoir indiquer la succession naturelle de toutes ces transformations et leur enchaînement, nous devons admettre que les métamorphoses incessantes que subissent nos tissus aboutissent à l'urée comme produit d'oxydation extrême. Nous revenons ainsi aux premiers termes du cycle, ceux dont tous les autres dérivent, acide carbonique et ammoniaque, soit aux élements carbone, oxygène, hydrogène et azote, et nous retombons sur les composés inorganiques.

— Sur les fossiles recueillis à Montsaunés par M. Harlé. Note de M. Gaudry.

A propos de la note de M. Harlé, qui a trouvé une mandibule de singe, M. Gaudry avait dit que cette découverte indiquait une phase tempérée. A cette remarque, M. Milne Edwards avait fait observer qu'un singe ne suffisait point pour prouver qu'une région est chaude, parce qu'en Asie, on a vu des singes s'avancer jusque dans les pays froids. Or, si l'on examine les fossiles les plus caractéristiques provenant des fouilles du gisement où a été trouvée la mandibule de singe, on y retrouve les restes d'animaux appartenant à une phase temperée ; ce sont des dents de *Rhinocéros Merckii*, espèce omnivore des climats chauds, d'*Eléphas antiquus*, de *Hyène rayée* d'Afrique, d'*Ursus priscus*, etc; en outre, M. Harlé n'a reconnu aucune espèce de Renne parmi les nombreuses pièces de *Arvidés recueillies*.

— M. Potain présente son ouvrage intitulé « Clinique médicale de la charité. »

— La Commission chargée de présenter une liste de candidats pour une place d'Académicien libre, laissée vacante par le décès de M. le général Favé, désigne :

Pour les sciences mathématiques. — MM. Bertrand, Fizeau.

Pour les sciences physiques. — MM. Berthelot, Daubrée.

Parmi les Académiciens libres. — MM. Larrey et Damour.

— M. Grandeau est présenté en première ligne, et M. Schribaux en deuxième pour la chaire d'Agriculture, devenue vacante au Conservatoire des Arts et Métiers par le décès de M. Lecouteux.

— Commission de prix pour 1894 :

Prix Janssen. — MM. Faye, Janssen, Tisserand, Lœvy.

Pirx Montyon (*Statistique*). — M. Haton de la Goupillière, de Jonquières, Larrey, Bertrand, de Freycinet.

Prix Jecker. — MM. Friedel, Troost, Stutzenberger, Gautier, Moissan.

Prix Vaillant. — MM. Cornu, Mascart, Fizeau, Lippmann, Friedel.

Prix Desmazières. — MM. Van Tieghem, Bornet, Duchartre, Chatin, Trécul.

Prix Montagu. — MM. Van Tieghem, Duchartre, Bornet, Chatin, Trécul.

— Mgr Rougerie donne lecture d'un Mémoire sur l'*Anemogène*, ou producteur de courants semblables à ceux de l'atmosphere, et sur le *Globe marin*, globe producteur de courants semblables aux courants des mers.

— M. Ch. Tourneur soumet au jugement de l'Académie un Mémoire relatif à un photomètre et à un colorimètre.

— M. F. Prévost Sansac de Touchimbert adresse une Note « sur des relations entre les courants supérieurs de l'atmosphère et les mouvements de l'aiguille aimantée. »

— M. Ch. Lauth, M. F. de Romilly, M. Ad. Carnot prient l'Académie de vouloir bien les comprendre parmi les candidats à la place d'académicien libre vacante par le décès de M. le Général Favé.

— M. le Secrétaire perpétuel signale la perte que la science vient d'éprouver en la personne de M. Laureano Calderon, professeur de chimie biologique à l'Université de Madrid.

— Sur les mouvements de coulement. Note de M. Hadamard.

— Sur l'agglomération des matières explosives. Note de M. P. Vieille.

Dans une note précédente, l'auteur a démontré que les poudres colloïdales seules présentaient le mode de combustion par surfaces parallèles sous les pressions élevées réalisées dans le lit des bouches à feu. Or, ce mode de fonctionnement n'est pas lié à la nature chimique des poudres, il caractérise des degrés d'agglomération qu'il est possible d'obtenir sur toute matière explosive, lorsqu'on fait varier d'une façon continue le rapprochement des particules composantes. En effet, si l'on agglomère des matières du type de la poudre noire réduite à l'état de poussier ou de grains, on distingue

quatre périodes de compression auxquelles correspondent des modes de combustion très différents.

Dans la première période, relative aux compressions les plus faibles, la durée de combustion de la matière comprimée ne diffère pas de celle des éléments juxtaposés qui la constituent : *cette durée est par suite indépendante de l'épaisseur.*

Dans la seconde période de compression, la durée de combustion s'élève progressivement avec la densité des matières, jusqu'à des valeurs atteignant quatre ou cinq fois celle qui correspond au grain ou poussier élémentaire, et *cette durée reste cependant sensiblement indépendante de l'épaisseur de la matière agglomérée.*

La troisième phase de compression est caractérisée par une variation extrêmement rapide de la durée de combustion avec la densité, et en même temps,on voit apparaître et s'accentuer de plus en plus l'influence de l'épaisseur.

Enfin, dans la quatrième phase de compression, les matières devenues presque compactes présentent des durées de combustion proportionnelles aux épaisseurs qui ne varient plus par l'accroissement de la densité qu'avec une grande lenteur.

Le mode de combustion en surfaces parallèles apparaît donc comme un fonctionnement limité, et la vitesse de combustion correspondante, sensiblement independante de la densité, est une caractéristique de l'explosif considéré.

Le tableau suivant donne les *vitesses* moyennes de combustion obtenues sur diverses matières brûlant sous des pressions croissant de 100 kilog. à 500 kilog. environ par centimètre carré. Toutes les poudres, sauf les colloïdales, ont été préalablement pulvérisées, tamisées à la gaze de soie, et agglomérées sous une pression reconnue suffisante pour assurer le mode de combustion par surfaces parallèles.

NATURE DES EXPLOSIFS		DOSAGE	DENSITÉ DES MATIÈRES COMPACTES	VITESSE DE COMBUSTION LIMITÉE EN CENTIMÈTRES A LA SECONDE
				cm
Poudres noires ou brunes	Poudre de mine	62.20.18	Supérieure à 1900	5.09
	Poudre brune française	78 03.19		4.45
	— — allemande R.W.P	78.03.19		5.70
	Poudre noire $\frac{26}{34}$ française	75.10.15		8.50
	Poudre de chasse ordinaire française	78.10.12		9.48
	Poudre de chasse à grande trituration	78.10.12		13.74
Poudres colloïdales	Type allemand au coton-poudre pur		Voisines de 1.600	5.89
	Type anglais; Cordite à base de nitroglycerine.			20.49
	Type BN industriel français à base de nitrates.			7.58
	Balistites Nobel			20 à 40 suivant les échantillons.
Explosifs divers	Nitromannite		1.765	23.3
	Diphénylamine hexanitrée		1.620	6.19
	Acide picrique		1.708	5 32

L'examen de ces nombres conduit à diverses remarques :

1° Les vitesses de combustion des matières de poudre noire compactes sont de même ordre que celles des poudres colloïdales à base de coton-poudre pur ou nitrate, et très inférieures à celles des poudres colloïdales à base de nitroglycérine. Il est donc bien évident que les poudres noires usuelles dont les dimensions sont cinq à dix fois supérieures à celles des poudres colloïdales qu'on est conduit à leur substituer, à égalité d'effets balistiques, ne fonctionnent pas comme compactes, et nous retrouvons ainsi la confirmation du mode de désagrégation mis en évidence par une autre méthode.

2° Parmi les poudres noires du même type, les vitesses de combustion présentent des variations importantes avec le degré de trituration des éléments et la nature des charbons. Cette particularité rend compte des facilités spéciales que présente dans la production des poudres lentes l'emploi de matières brunes, où le charbon proprement dit est remplacé par des bois faiblement carbonisés.

(Nous disions à propos de la note à laquelle il est fait allusion dans la présente communication, que la cause de la faible vitesse de combustion ou le défaut de combustion par surfaces parallèles des poudres noires ordinaires, devait tenir à leur manque d'homogénéité, et surtout à leur faible cohésion, et qu'il faudrait essayer d'amener à l'état de fusion le nitrate et le soufre pour les rendre plus homogènes, et par conséquent plus compacts. Les conferences précédentes de M. Vieille tendent à prouver l'exactitude de nos allégations, puisque les poudres les plus comprimées, par conséquent les plus homogènes et les plus compactes,se rapprochent des explosifs colloïdaux beaucoup plus que les autres. Je faisais, du reste, intervenir la compression dans les indications que je donnais.

Du reste, il faut bien avouer que ce qui tend aussi à modifier le mode de combustion des poudres noires, c'est l'air interposé entre les particules qui les composent, air que l'on ne peut chasser par compression, mais qu'une fusion ferait disparaître. Enfin, le rôle joué par la nature du charbon, qui intervient tant dans la fabrication des poudres, s'explique par ce fait que plus le charbon est léger, plus ses particules sont ténues, et plus elles tendent à donner de l'homogénéité à l'explosif.

— Sur la variation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la température. Note de M. A. Lebel, présentée par M. A. Gautier.

L'action de la température sur la rotation du plan de polarisation est très faible en général. M. Pictet a signalé le premier les variations considérables qu'éprouvent les tartrates d'éthyle et de méthyle ; plus récemment, M. Colson a observé des faits analogues pour l'éther amylique et les oxydes mixtes que le radical amyle forme avec les radicaux de la série grasse ; il a annoncé que l'éther amylisobutylique aurait même la faculté de devenir asogyre sous l'influence d'un froid de — 40° ; et ce phénomène serait, d'après l'auteur, absolument contradictoire avec les théories de M. Guye. Or la formule pratique donnée par ce dernier serait pour le changement de signe, etant établi dans l'hypothèse que les liaisons monovalentes sont mobiles ; cette hypothèse ne peut être acceptée, et cela avec d'autant plus de raison, que d'après des observations faites sur les pouvoirs rotatoires de certains dérivés chlorés actifs, M. Lebel avait déjà conclu que les liaisons monovalentes paraissent quelquefois perdre leur mobilité selon les idées professées par M. Wislicenus. L'explication la plus simple du fait des variations de pouvoir, serait que la liaison est relativement fixe à froid et devient mobile à des températures plus élevées où justement l'on observe que les pouvoirs rotatoires tendent à devenir constants, ce qui semble indiquer que la mobilité parfaite est alors atteinte.

Quant à ce qui se passe à froid, la théorie ne nous donne aucune indication; attendu que nous ne savons pas dans quelle position se fixent les radicaux monovalents, il n'y avait aucune raison pour ne pas admettre la possibilité d'un changement de signes. Par contre, au point de vue pratique, il était bien étonnant de voir un éther de la série amylique se conduire autrement que ses homologues ; surtout étant donné l'énorme difficulté qu'on éprouve à préparer, par l'amylate de sodium et les iodures, les éthers exempts d'alcool amylique: cet alcool n'avait-il pas pu troubler les résultats de M Colson.

En partant de l'alcool isobutylique sodé et du chlorure d'amyle, on obtient un éther ne pouvant contenir que de l'alcool isobutylique inactif, puisqu'il bout plus bas que l'alcool amylique. Cet éther a fourni pour 20^{cm} les résultats suivants :

$$+ 1° 28' \text{ à } 65' ; + 1° 13' \text{ à } 15° ; + 34' \text{ à } - 42°$$

Les variations du lactate de méthyle sont tout à fait analogues, on a observé :

$$- 4° 47' \text{ à } 100' - 4° 2' \text{ à } 15' - 2° 41' \text{ à } - 23°$$

Tous les corps à pouvoir rotatoire variable actuellement connus sont des éthers simples, c'est-à-dire des corps où le carbone asymétrique n'est uni qu'à un seul radical renfermant un atome d'oxygène lié à un autre radical ; si on combine le carbone asymétrique à deux radicaux de constitution semblable, les variations de pouvoir deviennent presque nulles.

Mais ne pourrait-il pas y avoir des polymérisations moléculaires susceptibles de provoquer ces variations du pouvoir rotatoire? Les observations de M Ramsay sur le propylglycol, qui a été reconnu quadruple à la température ordinaire, et double seulement au-dessus de 100° montrent que le pouvoir ne varie pas, et dans ce cas particulier, la polymérisation seule donne son influence.

Le tartrate d'éthyle a été trouvé simple vers 100° ; malheureusement, son excessive viscosité a empêché d'observer le poids moléculaire à froid ; il est probable cependant qu'il y est polymerisé ; on a observé que son pouvoir, qui est encore pour 5 cm. de + 4 : 16 à 19° descend à + 32° à — 23°. Au contraire, pour l'ether isobutylamylique, dont il a été question plus haut, M. Ramsay a trouvé le poids moléculaire théorique entre — 23° et + 125°. — Les variations que M. Colson et M. Lebel ont observées dans le pouvoir rotatoire de ce corps, sont donc bien dues à des causes internes. Ces faits ne s'expliquent convenablement, qu'en supposant que les liaisons monovalentes peuvent s'immobiliser quelque fois quand la température baisse ; la molécule subirait alors comme une sorte de congélation.

Il résulte de cette note que l'on n'arrive pas d'une façon bien nette à expliquer les variations du pouvoir rotatoire. Cela tient à ce fait que l'on veut faire donner à une hypothèse ou mieux à une théorie, plus qu'elle ne peut donner. La stéréochimie nous donne l'explication d'une foule de faits chimiques ; elle a permis de prévoir l'existence d'un grand nombre d'isomères, mais qu'elle s'en tienne là, et n'intervienne pas dans les phénomènes d'ordre physique.

Lorsque M. Colson fit connaître les résultats de ses recherches sur la variation des pouvoirs rotatoires avec la température, M. le professeur Friedel répondit aux conclusions de ce chimiste en disant que ces phénomènes peuvent être dus à des déformations moléculaires. Quelles étaient ces déformations? C'est ce qui reste à démontrer. Or il y a un fait, c'est que l'on ignore absolument quelle est la loi qui régit les rapports existant entre les variations de température et le pouvoir rotatoire. En outre, ces variations se font remarquer surtout avec des corps liquides ; or, ces derniers ont un cœfficient de dilatation considérable, ce qui explique une déformation assez intime de la molécule, et de plus, pourquoi n'existerait-il pas des corps organiques qui présenteraient au point de vue de leur densité des variations telles que celles que l'on observe pour l'eau et pour certains métaux en fusion. Ces changements ne sont-ils pas caractéristiques de modifications moléculaires, de phénomènes de contraction ou autres. Enfin, une autre remarque que l'on peut faire, c'est qu'il est probable, pour ne pas dire certain, que ces corps liquides sont susceptibles pour une température donnée, d'affecter la forme solide et alors, s'il en était ainsi, on arriverait peut-être à pouvoir séparer le composé en deux autres jouissant de pouvoirs rotatoires différents, par suite de leur constitution cristalline, comme pour les acides tartriques.

Au fur et à mesure que l'on tendrait vers la température de solidification, les molécules du corps le moins fusible tendraient à s'orienter pour affecter la forme cristalline, ce qui déterminerait le

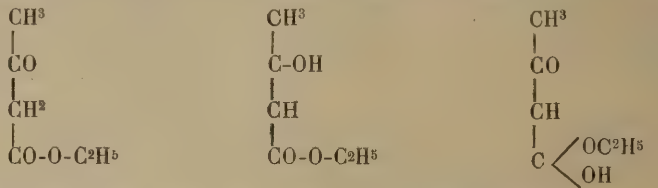
sens de la rotation, l'influence du corps cristallisé sur la lumière étant plus grande que celle du corps liquide. En augmentant la température, les deux corps confondant leur molécule et le mélange devenant plus homogène, il en résulterait une compensation qui serait constante pour la température limite où les deux composants seraient absolument liquéfiés. Dans ces conditions, il n'y aurait plus à faire intervenir la mobilité des radicaux monovalents ; le phénomène serait dû à une action cristalline ; c'est ce que l'expérience seule peut démontrer.

— Sur la capacité électrique du mercure et les capacités de polarisation en général. Note de M. Bouty.

— Sur le partage de la décharge d'un condensateur entre deux conducteurs dérivés, dont l'un présente une interruption. Note de M. R. Swyngedauw.

— Sur l'éthylacétate de sodium. Note de M. de Forcrand.

Peu de formules de constitution ont été aussi discutées que celle de l'acide éthylacétylacétique. Les trois hypothèses suivantes ont été successivement proposées :



L'étude thermique de son dérivé sodé donne les résultats suivants :

Chaleur d'hydratation du sel anhydre.................. + 4 Cal, 19
Chaleur de dissolution à 12° dans 4 litres d'eau......... + 4 Cal, 39

Pour obtenir le dérivé sodé, l'auteur a eu recours au procédé suivant : On dissout 10 gr. de sodium dans 100 p. d'alcool éthylique absolu ; on ajoute à la liqueur son volume d'éther anhydre, puis, en agitant, 56.5 p. d'acide, étendu de son poids d'éther anhydre. Le liquide reste limpide, le sel anhydre étant soluble dans le mélange d'alcool et d'éther. On le précipite à l'état hydraté, par 8 à 10 parties d'eau. Cet hydrate est séparé complètement de l'alcool et de l'éther en le mettant sur des plaques poreuses sous une cloche. Il ne s'effleurit pas à l'air, à la température et dans les conditions ordinaires. Cependant, en l'abandonnant sous des cloches dans le vide, en présence de l'anhydride phosphorique, il perd peu à peu de l'eau. On arrive au bout de deux mois, à obtenir un hydrate ne contenant plus que $\frac{1}{2}$ H^2O, tandis qu'après un mois, l'hydrate avait perdu $\frac{1}{18}$ de son poids d'eau.

— Sur la recherche de l'abrastol dans les vins. Note de M. L. Briand.

A 50 c.c. de vin placés dans une fiole d'un quart de litre, on ajoute 1 gr. d'acide sulfurique pur, on agite, et l'on introduit dans le mélange 25 gr. de bioxyde de plomb pur. Après cinq minutes d'agitation énergique, on jette sur un filtre mouillé d'eau. On recueille 40 c.c. du liquide qui filtre et l'on y ajoute 1 c.c. de chloroforme : on agite pendant une minute environ et, si le vin renferme de l'abrastol, le chloroforme se charge d'une matière colorante jaune ; le dissolvant demeure parfaitement incolore avec tous les vins naturels ; par évaporation du chloroforme, on obtient avec les vins abrastolés, un résidu jaune cristallisé qui, traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, donne une magnifique coloration verte. La teinte jaune de la solution chloroformique est très nette dans un vin renfermant 0 gr. 01 d'abrastol par litre. Quant à la coloration verte obtenue par l'action de l'acide sulfurique, elle n'est bien manifeste que si le vin a été additionné de 0 gr. 02 d'abrastol par litre, dose bien inférieure à celle qu'il peut y avoir intérêt à employer.

— Sur les diptères parasites des Acridiens, les Bombylides. Hypnodie larvaire et métamorphoses avec stade d'activité et stade de repos. Note de M. Kunckel d'Herculaïs.

— Sur l'appareil circulatoire du *Dreissemia polymorpha*. Note de M. Toureng.

— Recherches sur la structure des Lichens. Note de P. A. Dangeard.

— Sur des tumeurs ligneuses produites par une Ustiliginée chez les Eucalyptus. Note de M. Paul Vuillemin.

— Observation à propos de la note de M. Calmette relative au venin des serpents. Note MM. C. Phisalix et G. Bertrand.

Cette note pour a but d'établir l'antériorité des recherches des auteurs sur l'immunité acquise pour le venin des serpents, par les injections de quantités croissantes et convenablement espacées de venin de serpent.

— Recherches expérimentales sur le lieu de formation de l'urée dans l'organisme animal. Rôle prépondérant du foie dans cette formation. Note de M. Kauffmann.

Dans cette note, l'auteur démontre par le dosage de l'urée dans différents organes, que c'est le foie qui en contient le plus, et qu'en conséquence, le foie doit être considéré comme le foyer le plus actif de la production de l'urée chez l'animal à jeun.

— Production de la glycosurie chez les animaux au moyen d'excitations psychiques. Note de M. Paul Gibier.

— Sur une nouvelle forme de sensibilité. Note de M. Danion.

— Contribution à l'étude de la peste des eaux douces. Note de M. E. Bataillon.

Cette peste, qui attaque tous les êtres vivant dans l'eau, poissons, grenouilles, écrevisses, est un diplobacille paraissant appartenir au groupe mal défini du *Termo*, groupe réputé aprophyte.

— M. G. Hinrichs adresse une note ayant pour titre « Comparaison de l'étalon secondaire avec l'étalon diamant. »

— M. L. Hugo adresse une note : « Sur une famille de Pologidres réguliers ».

— M. Chapel signale la coïncidence du tremblement de terre qui s'est produit en Grèce le 20 avril, avec le passage de la Terre sur la route des principaux essaims cosmiques AR — 267° D 135° (19-23 avril).

Séance du 30 avril. — M. le président donne lecture du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. Grimaux, en remplacement de M. Frémy, décédé.

— Sur l'équilibre des mers. Note de M. Poincaré.

— Du sol et du climat de Madagascar au point de vue de l'agriculture. Note de M. Grandidier.

Madagascar a une superficie d'environ 600,000 kilomètres; les deux tiers au moins, c'est-à-dire la plus grande partie du nord, tout le centre et l'est, sont formés d'une argile silico-ferrugineuse aride. Dans le sud et dans l'ouest, ainsi qu'à la pointe extrême-nord, le sol est silico calcaire. D'autre part, la répartition des pluies y est très différente suivant les régions. Dans l'est, sur le versant oriental de la chaîne cotière, la chute d'eau est abondante presque tous les mois de l'année, et considérable, puisqu'en certaines localités situées sur les côtes, elle dépasse un total de 3 mètres. Dans son plateau central, et dans la région du nord-ouest, il ne tombe de l'eau que de la fin d'octobre à la fin de mars, époque où, dans l'hémisphère central, la température est la plus chaude de l'année, et l'air le plus humide ; la chute d'eau y est à peu près nulle pendant les six autres mois de l'année. Quant aux plaines de l'ouest et surtout celles du sud, elles sont vouées à la sécheresse, le nombre de jours de pluie étant toujours très petit, et la chute d'eau annuelle variant entre 200^{mm} à 400^{mm} au plus, au lieu de 1^{m}20 comme sur le plateau central.

En somme, tant à cause des conditions géologiques que des conditions météorologiques, l'ensemble des terres de Madagascar est loin d'être aussi propice *à de riches et belles cultures qu'on l'a si souvent dit et qu'on le croit généralement :* cependant, si la moyenne partie du pays est plus ou moins aride, et si, en dehors des belles rivières qui existent dans le centre de l'île et qui, du reste, suffisent à peine à l'alimentation des habitants, on connaît peu de cantons où le sol soit d'une fertilité naturelle et durable, il y a encore des provinces à peu près inexplorées, où l'on peut conserver l'espoir de découvrir çà et là, surtout dans les régions volcaniques, des cantons plus ou moins étendus, propres au moins à certaines plantations. Une partie des terres argileuses elles-mêmes, grâce à un travail opiniâtre et persévérant, et à une modification artificielle de leur nature première, pourrait être utilisées; mais, pour atteindre ce but, il faudrait deux conditions : beaucoup de bras et une abondance d'engrais et d'amendements. Or, Madagascar est très peu peuplé, et ses habitants sont pour la plupart, au moins sur les côtes, paresseux et insouciants; même aujourd'hui, quoiqu'il y ait très peu d'exploitations agricoles ou industrielles, les travailleurs manquent, ce qui est un obstacle capital au développement de toute grande entreprise dans cette île ; il faut les payer relativement cher, et encore ne peut-on être assuré de leur assiduité. D'autre part, les amendements, notamment le calcaire qui est indispensable à la végétation et qui manque totalement dans la plus grande partie de l'île, ne pourraient être amenés sur les lieux qu'à des prix extraordinairement élevés, et avec de grandes difficultés.

Du reste, ce n'est pas seulement à Madagascar qu'il existe un semblable état de choses : dans les nombreux pays tropicaux que l'auteur a parcourus pendant une dizaine d'années, dans l'Amérique du Sud, dans l'Afrique centrale et dans l'Inde, il y a de vastes étendues soumises aux mêmes conditions géologiques et météorologiques, et tout aussi arides. M. le Myre de Vilers, qui a été successivement gouverneur de l'Indo-Chine et résident général à Madagascar, a fait de son côté, des constatations analogues ; il pense même pouvoir formuler comme une loi générale qu'entre les tropiques, la culture rémunératrice n'est le plus souvent possible que dans la vase des deltas formés à l'embouchure des fleuves, et dans les vallées où, d'une part, s'accumule l'humus au fur et à mesure de sa formation et où d'autre part, les rivières entretiennent pendant toute l'année une certaine humidité utile à la végétation.

M. Grandidier termine sa très intéressante note par la réflexion suivante que chacun devrait méditer : « Qu'il me soit permis, en terminant, de conseiller aux colons qui voudront faire à Madagascar des entreprises agricoles, de se garder avec soin *des illusions* que pourrait leur donner, sur la fertilité durable du canton où ils projetteraient de s'établir, l'aspect de terres couvertes de bois ou de plantes herbacées d'apparence vigoureuse, et de ne rien entreprendre sans avoir dûment constaté la nature du sous-sol et les conditions météorologiques du lieu, parce qu'ils pourraient *regretter*, comme tant d'autres, d'avoir *défriché à grands frais* et mis en valeur des terres d'une fertilité médiocre et peu durable ou même le plus souvent nulle, sans compter que la main d'œuvre y est et y sera longtemps encore rare. »

— M. Tisserand présente à l'Académie les Tomes IX et X des « Œuvres de Laplace », qui forment, après la *Mécanique céleste* et le *Calcul des probabilités,* le second et le troisième volume des Mémoires de Laplace.

Commission des prix pour 1894.

Prix Thore. — MM. Van Tieghem, Bornet, Duchârtre, Blanchard, Chatin.

Prix Savigny. — MM. Milne-Edwards, de Lacaze-Duthiers, Blanchard, Perrier, Grandidier.

Prix da Gama Machado. — MM. Milne-Edwards, Blanchard, Perrier, Rouvier, de Lacaze-Duthiers.

Prix Montyon (Médecine et Chirurgie). — MM. Verneuil, Marey, Bouchard, Potain, Guyon, Larrey, Sappey, Chauveau, Brouardel

Prix Bréant. — Commission permanente, composée de MM. les membres de la section de Médecine et Chirurgie, MM. Marey, Bouchard, Verneuil, Guyon, Potain.

— Digestion sans ferments digestifs. Note de M. A. Dastre.

On sait que le phénomène essentiel de la digestion consiste dans la transformation chimique des aliments (albuminoïdes, amylacés, sucres), en peptones et en glucoses sous l'influence, encore inexpliquée, de ferments solubles, enzymes ou zymases (pepsine, trypsine, ferment amylolytique ou diastase, invertine). L'auteur signale dans la présente note une action particulière, très-vraisemblablement de nature physique ou chimique, qui réalise pas à pas le processus digestif des albuminoïdes, dans les conditions mêmes des véritables digestions naturelles ou artificielles. C'est un caractère universel des ferments solubles d'être détruits à la température de l'ébullition. Or, au cours d'expériences sur la digestion des albuminoïdes crus, tels que fibrine fraîche et caseine, ces substances ont été trouvées digérées dans des vases témoins dont le contenu avait été soumis préalablement à l'ébullition et où les ferments solubles avaient dû être certainement détruits. En recherchant les conditions et l'explication de ce fait paradoxal, M. Dastre est arrivé au résultat suivant : Les substances albuminoïdes fraiches (fibrine, albuminé, caséine crues) peuvent éprouver, sans addition explicite de sucs digestifs, la série des mêmes transformations que sous l'influence du suc gastrique, qu'elles soient laissées en contact suffisammeut prolongé avec des solutions salines à dose antiseptique, telles que le chlorure de sodium à 10 et 15 pour 100, fluorure de sodium à 1 et à 2 pour 100, chlorure d'ammonium à 10 ou 15 pour 100. Comme le fait très justement remarquer M. Dastre, ces observations mettront en garde contre une cause d'erreur possible les physiologistes qui étudient la digestion en présence de solutions salines aseptiques, celles-ci étant susceptibles, sans addition de suc gastrique ou pancréatique, de produire des propeptones et des peptones.

La condition du phénomène observé c'est le séjour (de quelques jours à quelques semaines) de l'albuminoïde dans la solution saline, à la température ordinaire : l'action est plus rapide et plus complète à la température de 40° et sous une lumière vive.

(Cette expérience nous rappelle le fait suivant: Ayant à analyser des eaux au point de vue bactériologique, je voulus me rendre compte de ce fait, si l'on ne pouvait pas arriver à liquéfier et à faire fermenter de la gélatine sans l'apport de germes bactériens. Je fis l'essai suivant que malheureusement je n'ai pu continuer, le flacon dans lequel je conservais la gélatine ayant été cassé et le manque de soleil m'ayant empêché de réinstaller l'appareil. Je mis 10 c.c. de gélatine phosphatée à raison de 0,40 pour mille de phosphate de soude, dans un vase conique. Ce dernier fut mis en communication d'une part avec un aspirateur dont il etait séparé par un tube en U chargé d'acide sulfurique concentré, d'autre part, avec un tube en relation avec un flacon contenant de la potasse et relié en un flacon laveur à acide sulfurique. Le tube était chauffé sur une partie et l'autre, celle qui était en communication avec le flacon à gélatine, était refroidi par un courant d'eau. Le tout avait été bien agité, à une température de 150°. Je fis passer un courant d'air dans le flacon à gélatine exposé au soleil ; au bout d'un certain temps, la gélatine qui se prenait d'abord en masse par le refroidissement devint liquide et ne se prit plus en gelée, des stries s'y produisirent. En raison de l'accident qui arriva, je ne pus analyser les produits formés, mais je constatai que les gaz sortants possédaient une odeur désagréable, et le peu que je pus recueillir me permit de constater la présence d'alcaloïdes au moyen du réactif de Meyer. Cette expérience serait à reprendre, car elle démontrerait que sous l'influence des rayons solaires, l'on peut sous l'intervention des microbes, produire la transformation de la gélatine ; d'autre part, on pourrait rechercher l'urée et se rendre compte si l'urée est due à l'hydratation des albuminoïdes ou à leur oxydation, ou si, comme le prétend Solkowski, elle est un produit de synthèse, et non un produit de transformation des albuminoïdes.)

— M. Barnard adresse ses remerciements à l'Académie pour la distinction accordée à ses travaux dans la dernière séance publique.

— M. Eug. Rouché prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre, laissee vacante par la mort de M. le général Favé.

— M. le Secretaire général signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. A. Mannheim ayant pour titre : « Principes et développements de géométrie cinématique. »

— Observations de la comète Gale faites à Nice et à Alger. Dépêches télégraphiques transmises par M. Tisserand.

— Eléments elliptiques de la comète de Denning (1894). Note de M. Schulof.

— Un théorème concernant les aires décrites dans le mouvement d'une figure plane. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur un théorème de M. Poincaré. Note de M. Bendixon.

— Sur l'hystérésis et les déformations permanentes. Note de M. P. Duhem.

— Sur une méthode de détermination des températures critiques par l'Indice critique. Note de M. J. Chappuis.

— Sur une nouvelle méthode pour la détermination de l'abaissement du point de congélation des dissolutions. Note de M. A. Bonot.

Cette méthode est la suivante : 1° *Détermination du point zéro du thermomètre.* — On met de l'eau pure dans une éprouvette en verre entourée d'un drap, et placée au fond d'un cylindre de laiton. Dans la partie supérieure de ce cylindre, on descend un vase en laiton entouré de drap et fermant ainsi ce cylindre au-dessus de l'éprouvette ; le fond de ce vase est traversé par le thermomètre, une tige de verre et un tube de verre qui descendent au fond de l'éprouvette ; ce vase est fixé immobile à un support. Au contraire, on fait tourner le cylindre et l'éprouvette qu'il contient; alors les parties fixes thermomètre, tige et tube de verre agitent l'eau de l'éprouvette.

Dans le vase en laiton, on met la glace. Le cylindre tournant est au milieu d'un autre de diamètre double, contenant de l'eau et de la glace ; il est entouré d'une lame hélicoïde, de telle sorte que dans sa rotation, il agite le liquide dans lequel il se trouve. Extérieurement, on met un mélange de glace

et de sel marin qu'on maintient de 1° à 2° ; l'eau entourant le cylindre tournant gèle peu à peu, et quand il s'est formé une gaîne de glace, la température est très voisine de 0°.

L'éprouvette est donc entourée de tous côtés par des milieux sensiblement à zéro ; elle en est d'ailleurs séparée par du drap, ce qui fait que le rayonnement est presque nul. De plus, dans cette éprouvette, on peut d'abord faire geler l'eau en partie, afin de former une gaine de glace, et ajouter des paillettes de glace qui montent à la partie supérieure. Le thermomètre et l'eau sont donc entourés de glace. On obtient ainsi une température constante pendant plusieurs heures, soit avec une agitation rapide, soit même après un repos prolongé.

2° *Détermination du point de congélation des dissolutions.* — Pour chaque sel, on cherche la concentration d'une dissolution en équilibre avec la glace à une température choisie. Cette température est le point cryohydrotique d'une dissolution d'un corps dans l'eau. On met un mélange de ce corps et de glace dans le vase en laiton au-dessus de l'éprouvette ; autour du cylindre tournant, le mélange avec une dissolution saturée du corps dans l'eau. Le thermomètre étant descendu dans le cylindre tournant, indique la température qu'on devra atteindre avec la dissolution du sel donné, pour qu'elle soit en équilibre de température avec les milieux environnants. On prépare par tâtonnements dans un vase refroidi cette dissolution en partie congelée et à une température voisine. On la verse avec les paillettes de glace dans l'éprouvette, placée dans le cylindre tournant et dans laquelle on a produit à l'avance une gaîne de glace. On met en place le vase en laiton avec le thermomètre, on produit l'agitation ; la température d'équilibre est atteinte au bout d'un temps variable ; elle peut être constante pendant plus d'une heure. On en fait la lecture, et on décante par aspiration la partie restée liquide de la dissolution.

— Sur le bromure cuivrique. Note de M. Paul Sabatier.

Bromure anhydre. — Les solutions de bromure cuivrique ont la couleur bleue pâle des solutions cuivriques ordinaires. Evaporées lentement à froid, elles prennent peu à peu une teinte vert-émeraude assez intense, qui fond de plus en plus et devient rouge brun, semblable à celle de la teinture d'iode : puis il se dépose des cristaux noirs volumineux de bromure anhydre $CuBr^2$.

Bromure hydraté. — En hiver, les solutions brunes déposent parfois à l'évaporation des cristaux vert-bouteille, que l'on obtient à coup sûr dans tous les cas en présence de cristaux semblables semés dans la liqueur. Ce sont de longues aiguilles brillantes qui affectent la forme d'un prisme clinorhombique non modifié. L'analyse a conduit à la formule $CuBr^2 4H^2O$. Ce sel se dissout dans l'eau avec un effet thermique très faible. Maintenus sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré, les cristaux verts se transforment rapidement en bromure noir anhydre. Laissés à l'air, tantôt ils tombent en déliquescence, et tantôt ils se deshydratent, suivant l'état hygrométrique de l'air. La déshydratation a même lieu dans la dissolution.

Solutions de bromure de cuivre. — Le bromure de cuivre anhydre ou hydraté se liquéfie à l'air humide. L'alcool absolu dissout le bromure anhydre en donnant toujours des liqueurs rouges jaunâtres très opaques.

Si l'on ajoute du bromure cuivrique à de l'acide bromhydrique concentré, la dissolution obtenue possède une magnifique couleur pourpre d'une intensité extraordinaire. Celle-ci se manifeste d'autant mieux que l'acide est plus concentré. Au contraire, une faible dilution du liquide fait disparaître la teinte ; mais, en chauffant, on la rétablit en partie, quoique plus jaunâtre. Avec une dilution plus forte, elle ne peut plus reparaître.

Cette coloration intense permet de reconnaître des traces de bromure cuivrique ; elle sera également fournie par des traces d'un sel cuivrique quelconque qui, au contact d'un excès d'acide bromhydrique concentré, se transformera en bromure. L'acide bromhydrique peut être remplacé par un mélange de bromure de potassium et d'acide orthophosphorique. Ce mélange, légèrement chauffé avec un sel cuivrique, se colore par refroidissement, si la goutte ajoutée est assez riche en cuivre ; en lilas plus ou moins pâle, si elle est pauvre. Ce procédé de recherche du cuivre est plus sensible que toutes les autres réactions employées d'ordinaire. Il permet de déceler du cuivre à la dose de 0 milligr. 0,015 et peut s'appliquer aux combinaisons cuivriques insolubles ; l'essai n'est pas gêné par une petite quantité d'autres sels colorés : nickel, cobalt, fer.

Une réaction analogue a été indiquée par M. Denigés pour caractériser les sels cuivriques ; elle consiste à ajouter à la solution du sel de cuivre, une solution de bromure solide ajouté à de l'acide sulfurique étendu d'eau.

— Sur une acétone non saturée naturelle. Note de MM. Ph. Barbier et L. Bouveault.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'essence de Lemon Grass (*Andropogon citratus*), on obtient après quatre ou cinq distillations dans le vide, trois portions, l'une bouillant à 65-75° sous 12 millimètres, la seconde bouillant à 110-115° à la même pression, et constituant l'aldéhyde citriodorique, déjà isolé par Dodge et répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$, et enfin la troisième, qui forme un liquide visqueux brun non étudié.

Cette dernière partie, qui est regardée dans le commerce comme constituée par un terpène, l'est en général par un mélange d'une cétone non saturée se combinant au bisulfite, et d'un terpène. Pour séparer ces deux corps, on traite par le bisulfite, puis on essore le précipité formé, et on le lave à l'éther ; puis on décompose la combinaison bisulfitique par le carbonate de sodium. On perd dans cette opération la majeure partie de l'acétone, qui se transforme en une combinaison bisulfitique soluble. L'acétone régénérée est desséchée par distillation avec de l'anhydride acétique. Elle possède une odeur assez agréable, et bout à 169°-170° à la pression ordinaire. Cette acétone a pour composition $C^8H^{14}O$. Elle donne avec l'hypobromite de soude et l'iodure de potassium de l'iodoforme ; cette réaction et celle du bisulfite, confirment l'existence d'un groupe $CO\text{-}CH^3$.

Soumis à l'oxydation par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, elle donne de l'acétone ordinaire, de l'acide carbonique, des acides formique et acétique, ce qui conduit à la constitution:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C = CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

qui en fait la méthyl 2-heptène-2-one 6, et en fait un produit identique à celui dont les auteurs ont indiqué la synthèse dans une précédente communication. Cette méthyl-hepténone est la première acétone grasse non saturée qui ait été indiquée. La méthylhepténone que Wallach a obtenue par distillation de l'anhydride cinoléique, se distingue de la précédente, en ce qu'elle donne facilement du déhydrométaxylène par l'action du chlorure de zinc, tandis que l'autre ne fournit que des produits visqueux.

MM. Tiemann et Semmler ont décrit une méthylhepténone, obtenue par oxydation du citral ou de l'aldéhyde citriodorique, mais cette acétone donne un dérivé bromé cristallisé, tandis que celle fournie directement par l'essence de lemon grass, ne donne qu'un produit visqueux jaune, plus lourd que l'eau, et ayant refusé de cristalliser.

Le produit employé était parfaitement pur; il y a par conséquent une différence entre le corps de MM. Tiemann et Semmler, et celui de MM. Barbier et Bouveault.

La méthyl-2-heptène-2-one 6 fournit une oxime bouillant à 111°, sous une pression de 10 m/m ; cette dernière se combine énergiquement à l'anhydride acétique, en donnant un dérivé acétylé liquide, distillant sous la même pression à 125°, en se décomposant en grande partie.

Le terpène de l'essence de lemon-grass bout à 175°, après purification par distillation sur le sodium ; son pouvoir rotatoire est α O = — 5°48 ; il fixe exactement 4 atomes de brome ; mais ce dérivé bromé n'est pas cristallisé, ce n'est donc pas un limonène. Sa présence ou son absence dans l'essence, indique qu'il y est certainement ajouté comme falsification.

— Une action purement mécanique suffit aux Cliones pour creuser leurs galeries dans les valves des huîtres. Note de M. Letellier.

— Sur le système glandulaire des fourmis. Note de M. Ch. Janet.

— Création de variétés nouvelles au moyen de greffes. Note de M. Lucien Daniel.

— Sur la composition chimique des wawellites et des turquoises. Note de M. Ad. Carnot.

Quatre échantillons de Wawellites provenant, l'un de Cork (Irlande) ; le second de Clommel (Irlande) ; le troisième de Chester (Etats-Unis) ; le quatrième de Garlad (Arkansas) ont donne à l'analyse les résultats suivants :

Fluor	1.90	2.79	2.09	1.81
Acide phosphorique	32.38	33.40	33.55	22.07
Alumine	37.03	37.44	36.83	34.82
Oxyde ferrique	0.40	0.64(Fe O)	0.36	1.40
Chaux, magnésie	traces	traces	traces	traces
Eau	27.72	26.45	27.53	26.16
Argile et Quartz	0.43		0.16	3.75

Cette composition, en laissant de côté la gangue et la substitution du fer à l'alumine, donne la moyenne suivante :

Acide phosphorique	33 20
Alumine	37.38
Fluor	2 17
Eau	27.25

qui donne

Phosphate d'alumine	56.52
Fluorure d'aluminium	3.22
Alumine	12.10
Eau	17.25

Cette composition moyenne est exprimée par la formule

$$2\,(P^2O^5Al^2O^3) + Al^2(O^3Fl^6) + 13\ H^2O$$

Le fluor semble remplacer (?) une portion de l'oxygène de l'alumine $\frac{1}{6}$ en moyenne, et comme limites extrêmes $\frac{1}{8}$ et $\frac{1}{4}$.

Turquoises. — On a examiné deux échantillons de turquoise orientale (ou de *vieille roche*), l'un (E) venant de Perse, l'autre (F) du Nevada (Etats-Unis), tous les deux d'origine minérale incontestable

	E	F
Acide phosphorique	29.43	30.38
Alumine	42.17	44.82
Oxyde ferreux	4.50	5.32
— manganeux	»	0.22
— cuivrique	5.10	7.40
Chaux	»	traces
Argile	0.21	»
Eau	18.59	11.86

Il n'y a donc pas de fluor. On peut considérer cette composition comme conduisant à la formule assez vague :

$$P^2O^5(Al^2Cu^3Fe^3)O^3 + Al^2O^3 + 5H^2O$$

Turquoise occidentale (ou de nouvelle roche) mieux désignée sous le nom d'*odontolite*, par suite de

son origine provenant de dents ou d'ossements fossiles. Deux échantillons ont été soumis à l'analyse: l'un (G), venant de Munster (Irlande) ; l'autre (H), d'un bleu uniforme avec le quadrillage caractéristique de l'ivoire.

	G.	H.
Fluor	3,02	3,45
Acide phosphorique	43,46	41,27
Alumine	22,59	17,71
Oxyde ferrique	6,45	5,80
Chaux	20,10	24,72
Magnésie	traces	0,99
Acide carbonique	5,07	5,60
Argile	0,37	0,18
Perte au feu	»	1,20

Les éléments se groupent naturellement de la manière suivante :

Phosphate d'alumine	53,74	42,12
Phosphate ferrique	12.18	10,94
Phosphate de magnésie	traces	3,15
— de chaux	15.78	23,07
Carbonate de chaux	11,52	12,73
Fluorure de calcium	6,20	7,08
Argile	0,37	0.18
Eau et matières organiques	»	1,20

— Sur la microstructure de la mélilite. Note de M. L. Gentil.

— Nouvelles recherches sur l'influence des associations bactériennes. Exaltation de la virulence de certains microbes. Accroissement de la réceptivité. Note de M. V. Galtier.

Il découle des expériences de l'auteur les conclusions suivantes :

1° Des microbes, atténués au point de ne plus produire à eux seuls une maladie mortelle, peuvent s'exalter, se revivifier et redevenir virulents, lorsque deux espèces sont introduites dans un organisme.

2° Les deux microbes peuvent pulluler côte à côte, mais ordinairement l'un d'eux disparaît ou tend à disparaître lorsque l'autre redevient pathogène.

3° Quand deux espèces pathogènes se trouvent associées, c'est tantôt l'une, tantôt l'autre qui récupère sa virulence, suivant le mode adopté pour les introduire dans l'organisme, et suivant les espèces animales.

4° Les associations bactériennes peuvent être utilisées dans les laboratoires pour obtenir le retour à la virulence des microbes atténués.

5° Non-seulement elles peuvent expliquer le retour de certaines épidémies, mais elles peuvent aggraver les effets des vaccinations faites avec du virus bénin.

6° On peut prévoir enfin que le passage d'un microbe, qui confère l'immunité contre une maladie donnée, peut accroître la réceptivité pour un autre.

— Propriétés du serum des animaux immunisés contre les venins de diverses espèces de serpents. Note de M. Calmette.

Il résulte de cette note que le serum d'un animal immunisé contre une dose vingt fois mortelle d'un des venins expérimentés, possédait les mêmes proprietés préventives et thérapeutiques vis-à-vis de tous les autres venins.

Séance du 7 mai. — M. le Président annonce qu'en raison des fêtes de la Pentecôte, la séance du lundi 14 mai sera remise au mardi 15 mai.

— Sur les spectres de l'oxygène aux hautes températures, par M. Janssen.

Le dispositif employé pour étudier le spectre de l'oxygène, est constitué par un tube dans l'intérieur duquel on porte une spirale de platine à l'incandescence au moyen d'un courant électrique. Dans les expériences faites avec un tube de 2 mètres 10, et avec des pressions gazeuses allant jusqu'à 100 atmosphères, on n'a pas constaté de modifications sensibles dans la constitution du spectre qui a pu être observé. Les températures atteintes doivent être estimées entre 800 et 900°, d'après la constitution du spectre donnée par la spirale.

— Recherches sur les gaz isomériques avec le propylène, et sur leurs sulfates, par M. Berthelot.

Il existe deux carbures isomères C^3H^6, le propylène ordinaire, isolé par M. Berthelot, et qui a fourni les éthers et l'alcool isopropylique; l'autre, le triméthylène, obtenu par M. Freund, qui fournit, d'après ce savant, les éthers et l'alcool propylique normaux. D'après les mesures de chaleur de combustion, le propylène ordinaire serait le véritable homologue de l'éthylène, étant formé par addition de carbone et d'hydrogène, avec un dégagement de + 5 cal. 2, tandis que le triméthylène serait formé au contraire, à partir de l'éthylène, avec absorption de — 2 cal. 5; il renferme donc, par rapport au propylène, un excès d'energie s'élevant à 17 cal. 7, excès qui paraît incompatible avec la constitution cyclique attribuée au triméthylène. D'après la formation de l'alcool et des éthers propyliques normaux, au moyen du triméthylène, ce dernier carbure serait cependant le véritable homologue de l'éthylène. Mais il est possible que l'excès d'énergie du triméthylène, comparé à ses isomères, soit attribuable à une cause analogue à celle qui a été signalée pour le térébenthène comparé à ses isomères, le camphène et le terpilène, c'est-à-dire à l'existence de types à constitution mobile transformable avec dégagement de chaleur en ces types fixes, les seuls que les formules actuelles puissent représenter.

Mais avant de discuter cette dernière question, il est nécessaire de définir d'abord les composés nouveaux qui pourront servir à l'examiner. Ce sont les sulfates neutres des carbures d'hydrogène.

En effet, le propylène et le triméthylène sont tous les deux absorbables à froid par l'acide sulfurique concentré. Pour définir la limite d'absorption, M. Berthelot emploie un poids connu, 0 gr. 500 par exemple, d'acide sulfurique pur SO^4H^2, contenu dans une ampoule en verre mince et qu'on brise dans une éprouvette remplie de mercure et disposée sur la cuve. On y fait arriver peu à peu le carbure d'hydrogène sec en excès; il s'absorbe d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement; il faut attendre vingt-quatre heures pour obtenir la saturation complète de l'acide. Toute l'opération s'accomplit d'ailleurs sans élévation de température, la quantité d'acide étant très petite, et la chaleur dégagée étant absorbée au fur et à mesure par le mercure.

Dans ces conditions, le triméthylène absorbe 480 c. c. (gaz non réduit) vers 18° pour un gramme d'acide sulfurique, soit 880 vol. environ, pour un vol. de cet acide. Cette combinaison répond à la formule $SO^4H^2 2C^3H^6$. En ajoutant de l'eau, 20 parties en poids pour une d'acide initial, le produit se sépare sous la forme d'une huile pesante, éthérée, neutre, sans que l'eau dissolve une portion notable de matière; elle demeure à peu près neutre, du moins dans les premiers moments. Le produit est le sulfate neutre de triméthylène. Le sulfate acide prend aussi naissance dans les mêmes conditions.

Un contact de plusieurs semaines du sulfate de triméthylène avec de l'eau, ne l'altère que très faiblement. C'est donc un corps relativement fort stable. Ce corps distille avec la vapeur d'eau, mais chauffé isolément, il donne de l'acide sulfureux et charbonne. La potasse le décompose lentement à 100° en tube scellé, opération qui exige une dizaine d'heures pour être complète ; il se regénère ainsi, uniquement de l'acide sulfurique et de l'alcool propylique. Il est à remarquer combien diffèrent l'éthylène du triméthylène, quant à leur action vis-à-vis de l'acide sufurique. Le premier n'est absorbé par cet acide, que sous l'influence de chocs réitérés et prolongés, tandis que le second s'y combine facilement, en suivant les indications données ci-dessus, en employant de l'acide sulfurique monohydraté et du triméthylène bien sec. Si l'on emploie du propylène, l'absorption par l'acide sulfurique se fait de la même manière qu'avec le triméthylène. On obtient le sulfate neutre $SO^4H^2 2C^3H^6$, qui est bien moins stable vis-à-vis de l'eau que celui du triméthylène. L'isobutylène préparé par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique, est absorbé par l'acide sulfurique de la même manière que les propylènes : la réaction, d'abord rapide demande 24 heures pour être complète. Il est probable que les isomères de l'isobutylène se comporteraient de même que l'isobutylène lui-même.

— Sur le *Flabellum anthophyllum* du golfe du Lion. Note de M. DE LACAZE DUTHIERS.

— Les mouvements articulaires étudiés par la photographie. Note de M. MAREY.

— Commissions des prix pour l'année 1894.

Prix Godard : MM. Guyon, Bouchard, Verneuil, Larrey, Potain.

Prix Parkin : MM. Bouchard, Potain, Guyon, Verneuil, Brouardel.

Prix Barbier : MM. Bouchard, Chatin, Guyon, Verneuil, Potain.

Prix Lallemand : MM. Bouchard, Marey, Rouvier, Potain, Milne-Edwards.

Prix Bellion : MM. Bouchard, Potain, Brouardel, Larrey, Guyon.

Prix Mège : MM. Bouchard, Potain, Guyon, Larrey, Brouardel.

— Rapport de M. Darboux, sur le Mémoire sur le triangle des séquences présenté à l'Académie, dans la séance du 12 mars 1894, par M. DÉSIRÉ ANDRÉ.

— Azimut, latitude et longitude par des hauteurs égales, sans le secours du chronomètre. Mémoire de M. E. CASPARI.

— Expériences sur la contraction des veines liquides et sur la distribution des vitesses à leur intérieur. Mémoire de M. BAZIN.

— Théorie mathématique de l'indicateur de Watt. Note de M. LECORNU.

— M. L. Jaubert soumet à l'Académie une note relative à une disposition particulière dans la construction du baromètre. M. Constant Houlbert adresse pour les concours du Prix Gegner et du Prix Gérôme Ponti, une note intitulée : « Recherche sur la structure du bois secondaire dans les apétales.»

— M. le Secrétaire perpétuel signale une communication de M. G. Hinrichs qui propose de faire élever par les chimistes de toutes les nations un monument à la mémoire de Lavoisier. M. le Secrétaire perpétuel pense que l'Académie serait disposée à examiner la question, et l'invite à entendre M. Grimaux, qui présente une proposition analogue. L'Académie décide que la question sera renvoyée à l'examen de la commission administrative. Tout le monde savant applaudira à cette généreuse idée d'élever un monument à la mémoire de Lavoisier, mais il ne serait pas inutile de rappeler que Bayen fut le précurseur de Lavoisier, et qu'il ruina avant lui la théorie de Stahl ; et que, comme l'a très bien dit M. Fremy : « Bayen a peut-être inspiré les admirables travaux de Lavoisier ». Lassus, Fourcroy et Cuvier ne sont pas moins affirmatifs à ce sujet, ainsi que le fait justement remarquer M. Balland dans une note parue dans le *Journal de Pharmacie* et de *Chimie*. (T. TVI. — 5e série. Octobre 1887).

M. Laborde et M. Ollier prient l'Académie de vouloir bien les comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante dans la section de Médecine et de Chirurgie par suite du décès de M. Brown-Sequard.

— *Les glandes à parfum des viverridés.* — Note de M. BEAUREGARD.

Les viverridés (civette, genette, etc.) sont des carnassiers qui se distinguent des autres par l'existence de glandes périnéales qui secrètent un parfum à odeur de musc.

Cuvier a montré que la structure de ces glandes est différente chez le genre *viverra* (civette et zibeth) et chez le genre *genetta* (genette), et il s'est servi de ce caractère pour établir ces deux genres. Dans le groupe *genetta*, en effet, l'appareil est très simple et consiste en un réservoir unique dans lequel se réunit le produit de la secrétion de la glande ; dans le genre *viverra*, ce produit s'accumule d'abord dans de petites vésicules d'où il passe dans deux réservoirs intermédiaires qui le déversent enfin dans un réservoir commun.

M. Beauregard a étudié, à ce même point de vue, un viverridé dont la place était douteuse. Ce carnassier, connu vulgairement sous le nom de genette de l'Inde, a des caractères extérieurs qui le rapprochent autant du genre civette que du genre genette. L'étude des glandes à parfum a montré à M. Beauregard qu'elles sont par leur structure intermédiaires à celles de la genette et à celle de la civette. Elles n'ont, en effet, qu'un seul réservoir, comme chez la genette, mais en outre il existe des vésicules pour recueillir le parfum secrété par le tissu glandulaire, comme chez la civette.

Il convient donc de placer la genette de l'Inde entre les deux genres civetta et genetta et d'adopter pour elle le nom de viverricula proposé déjà par divers auteurs.

Cette étude qui fait, dit M. Chauveau, le plus grand honneur à M. Beauregard, montre une fois de plus que l'anatomie comparée trouve, comme plusieurs autres sciences connexes, dans l'histologie, un moyen d'action extrêmement important.

— Observations de la Comète Gale, faite à l'équatorial coudé de 0^m318 à l'observatoire d'Alger, par MM. Rambaud et Sy.

M. Tisserand, à la suite de cette communication, dit que la Comète Gale a été photographiée à l'Observatoire de Paris, le 5 mai, par MM. Henry.

— Emission des sons. Note de M. Henri Gilbault.

— Egalité des vitesses de propagation d'ondes électriques très courtes dans l'espace libre, et le long de fils conducteurs. Note de MM. Dufour,

— Spectres de l'absorption du bromure cuivrique. Note de M. Paul Sabatier.

La solution aqueuse étendue de bromure cuivrique (par exemple $CuBr^2$, 8 litres) a la couleur bleue habituelle des sels cuivriques : l'absorption assez marquée dans le rouge, decroît rapidement, et devient très faible à partir du vert. L'élévation de température modifie ces valeurs en augmentant l'absorption des radiations courtes, les solutions bleues chauffées verdissent

La solution plus concentrée (275 grammes de bromure par litre) donne lieu à une absorption énergique dans le rouge, et présente un minimum bien caractérisé dans le vert, puis elle augmente rapidement vers le bleu et l'indigo ; il en résulte une teinte vert foncé identique à celle des cristaux $CuBr^2 4 C^2O$. D'ailleurs, si l'on chauffe des solutions, elles deviennent brunes.

Solutions très concentrées. — (Les solutions très concentrées de bromure par exemple ayant par litre de 600 grammes à 1000 grammes de bromure anhydre cuivrique présentent une opacité extrême, qui ne permet d'observer leur spectre d'absorption que sous des épaisseurs très faibles, inférieures à 1 millimètre, et, par suite difficiles à évaluer avec rigueur. Cette circonstance ne permet pas d'y mesurer les coefficients avec une precision suffisante. On peut toutefois constater que la transmission est maxima dans le rouge, au voisinage de l'orangé ; puis, l'absorption augmente rapidement du côté du vert. Il en résulte une teinte brune, rouge jaunâtre en couche mince. Les solutions du bromure cuivrique anhydre de l'alcool absolu, quelle que soit la concentration, donnent des spectres d'absorption identiques, et paraissant semblables à ceux des solutions aqueuses très concentrées.

— Sur la variation de la viscosité que présente le soufre fondu. Note de MM. J. Brunhes et J. Dussy.

La fluidité du soufre fondu a été étudiée par Dumas et par St-Claire Deville. Ces savants n'ont pas fait connaître les procédés à l'aide desquels ils ont apprécié les divers degrés de fluidité du soufre fondu. Or, pour arriver à déterminer la variation de cette fluidité, les auteurs de la présente note ont employé un tube capillaire assez long et assez fin, pour que les lois de Poiseuille soient applicables. Le petit appareil plonge dans un bain liquide, dont la température est maintenue constante à l'aide d'un thermorégulateur. Les résultats fournis par l'expérience permettent de conclure que la fluidité du soufre croît d'abord comme celle des autres liquides avec la temperature. La vitesse d'écoulement augmente depuis le point de fusion jusqu'à une température comprise entre 156° 157°. A partir de ce terme, elle diminue très rapidement ; le corps, après être passé par un maximum de fluidité, devient visqueux dans l'espace de quelques degrés à ce point jusqu'à 162°. Il ne peut plus couler dans des tubes de 1 millimètre de diamètre sous l'action d'un charge mesurée par une colonne de mercure de 700 millimètres. Le soufre subit donc là un véritable changement d'état, suivi d'un autre en sens inverse, qu'on peut considérer comme une seconde fusion. A 156°, la vitesse d'écoulement du soufre est le 9/5 de celle qu'il possède à 115°,5. Si l'on compare la vitesse d'écoulement du soufre à 115°,5 à celle de l'huile d'olive à la température de 25°,5, on constate que l'écoulement du soufre est plus de 10 fois (10,66) plus rapide que celle de l'huile, quand les charges sont représentées par des colonnes de soufre et d'huile de même hauteur. Comme on connaît le rapport de la vitesse d'écoulement de l'huile à celle de l'eau, on en déduit que celle du soufre par rapport à l'eau à 25°,5 est de 0,0518 à 115°,5, c'est-à-dire à peu près égale à 1/20, et il est à 116° de 0,093.

— Sur des laques bleues de la dibromogallanilide, et sur quelques réactions bleues des polyphénols. Note de M. P. Cazeneuve.

Si l'on ajoute avec ménagement de l'ammoniaque, ou une solution de potasse ou de soude, à une solution de dibromogallanilide, on fait apparaître un corps bleu indigo facilement altérable à l'air et par un excès de base. Cette coloration passe au vert, puis au jaune.

L'eau de chaux et l'eau de baryte donnent dans les mêmes conditions, un précipité d'abord blanc qui se colore rapidement en beau bleu par agitation à l'air. Au sein de l'eau, cette laque colorée se maintient inaltérée pendant plusieurs heures. Une addition d'acide même faible, un courant d'acide carbonique, par exemple, décompose la laque, et met en liberté un acide rouge groseille qui est l'acide de la laque bleue. L'addition en excès de l'acide organique détruit cet acide rouge.

Ces laques calcique et barytique s'altèrent au contact de l'air, et ne peuvent être recueillies sur

un filtre. Cependant, on peut obtenir une laque zincique plus stable, et par suite analysable, dont la composition jette un jour important sur les produits bleus qui apparaissent dans des circonstances analogues aux dépens de l'acide gallique, de l'acide dibromogallique, du dibromogallate de méthyle, de gallamide, du pyrogallol, de la purpurogalline, et même de la pyrogalloquinone.

Cette laque de zinc se prépare en versant un excès d'acétate de zinc en solution aqueuse dans une solution hydroalcoolique étendue de dibromogallanilide. Pour que la précipitation soit aussi complète que possible, il faut environ 2 molécules d'acétate de zinc pour 1 de dibromogallanilide. Un trop grand excès de zinc a l'inconvénient de redissoudre partiellement le précipité. Le précipité zincique, d'abord blanc, bleuit rapidement à l'air. Cette laque bleu indigo peut être recueillie sur un filtre à pression Schleicher, lavée, essorée, puis séchée rapidement dans le vide sur l'acide sulfurique, sans altération sensible.

L'analyse élémentaire conduit à la fixation de deux atomes d'oxygène sur la dibromogallanilide zincique, suivant l'équation.

$$C^6Br^2\left\{\begin{array}{l}CO.AzH - C^6H^5\\ OH\\ \left.\begin{array}{l}O\\ O\end{array}\right>Zn\end{array}\right. + O^2 = C^6Br^2O^2\left\{\begin{array}{l}CO.AzH - C^6H^5\\ OH\\ \left.\begin{array}{l}O\\ O\end{array}\right>Zn\end{array}\right.$$

Il s'est formé

CO.AzHC⁶H⁵ — BrO, OBr — O, O — OH — Zn

ou bien un corps à formule double, avec 2 groupements $>C<^{Br}_{O}$ liant 2 molécules par l'oxygène comme il arrive dans la purpurogalline ou la pyrogalloquinone.

La décomposition spontanée de ces laques, sous l'influence de l'oxygène qui enlève sans doute l'hydrogène du dernier OH phénolique, et amène de nouvelles soudures, s'accompagne constamment de la production de bromure. Dans le cas actuel, il se forme du bromure zincique. Et le corps jaune final est une quinone, ou même une polyquinone condensée, selon toute probabilité.

Un fait digne d'attention est que tous les polyphénols dérivés du pyrogallol donnent des corps colorés en bleu. L'acide gallique, en présence des alcalis, et spécialement du bicarbonate de chaux, donne cette réaction bien connue.

L'acide dibromogallique, le dibromogallate de méthyle et les autres éthers, la gallanilide, avec l'eau de chaux et de baryte, donnent des corps bleus qui se maintiennent inaltérés assez longtemps au sein de l'eau froide. Le produit de l'action de l'acide dibromogallique est le plus altérable. Avec l'ammoniaque, la purpurogalline, et la pyrogalloquinone donnent des corps plus fugaces. Les CH du noyau ou des noyaux deviennent $>C<^{H}_{O}$ avec soudure avec les noyaux voisins. Une oxydation subséquente élimine l'hydrogène pour aboutir à la formation de corps exclusivement quinoniques.

— Sur un nouveau chlorure de carbone, le bichlorure de benzine hexachloré. Note de M. Er. BARRAL.

En faisant réagir le penta-chlorure de phosphore sur l'hexachlorure de phénol C^6Cl^6O, l'oxygène peut être remplacé par Cl^2, et on obtient le bichlorure de benzène hexachloré.

L'hexachlorophénol et le penta-chlorure de phosphore, chauffés en tube scellé, pendant vingt-quatre heures, à la température de 150° à 155°, donnent une masse solide, jaunâtre, cristallisée, dont on a pu isoler :

1° Du benzène hexachloré;

2° Des petits cristaux blancs, micacés chatoyants, insolubles dans le benzène, très solubles dans l'éther; ce corps paraît être une matière organique phosphorée;

3° Une matière huileuse jaunâtre, à odeur de quinones chlorées;

4° De longs prismes inodores fondant à 159°-160°. Ces derniers, purifiés par cristallisation dans la byzoïne répondent à la formule C^6Cl^8. Ce corps fond à 159°-160° en un liquide incolore qui devient jaune à une température plus élevée et se décompose en chlore et en benzène hexachloré. Très soluble dans l'éther anhydre, le benzène et l'alcool, surtout à chaud, il est assez soluble à chaud dans la ligroïne, peu à froid. La solution aqueuse de soude caustique ne le décompose et ne le dissout pas à l'ébullition. L'acide azotique fumant le dissout lentement à chaud; en ajoutant de l'eau, il se produit un précipité blanc non encore étudié, et le liquide contient du chlore.

— Sur l'aldéhyde de l'essence de lemon grass. Note de MM. BARBIER et BOUVEAULT.

L'aldéhyde que Dodge a isolé de l'essence de lémon grass, et auquel il donne le nom d'*aldéhyde citriodorique*, a été étudié à nouveau par MM. Tiemann et Semmler, qui l'ont appelée *citral*, et lui ont attribué la constitution suivante :

$$\begin{array}{l}CH^3\\ CH^3\end{array}\!\!>CHCH^2CH = CH - \overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}} - CH - CHO$$

Il est naturel d'admettre que la méthylhepténone naturelle décrite dans une note précédente, est un produit d'oxydation de l'aldéhyde citriodorique, et que ces deux corps possèdent une constitution analogue. Or, celle que MM. Barbier et Bouveault ont établie pour la méthylhepténone, se trouve en contradiction avec celle admise par MM. Tiemann et Semmler. Cette contradiction a poussé les auteurs de la présente note à reprendre l'étude de l'aldéhyde citriodorique.

Cet aldéhyde oxydé par une quantité de bichromate de sodium et d'acide sulfurique capable

de dégager O^4, donne des acides volatils et des acides fixes. Les premiers étaient les acides formique et acétique; les derniers contenaient un acide correspondant à la formule $C^{18}H^{13}O.CO^2H$ qui paraît être un acide méthylhepténone carbonique. Ce qui semble confirmer cette hypothèse, c'est que ses solutions alcalines donnent, avec l'hypobromite de soude et l'iodure de potassium, de l'iodoforme. Il est fort probable que l'acide huileux, obtenu par MM. Tiemann et Semmler, et donnant par distillation la méthylhepténone acide, dont ils ont fait un homologue de l'acide glycérique, n'est autre que l'acide méthylhepténone carbonique. Si l'on oxyde plus profondément l'aldéhyde citriodorique avec une solution bouillante d'un melange sulfochromique capable de fournir O^9 pour un molécule d'aldéhyde, il se dégage de l'acide carbonique entraînant de l'acétone ordinaire. On épure le residu de la réaction par l'éther,qui contient une grande quantité d'acide acétique et très peu d'acide formique. L'éther est distillé à la colonne,et le résidu additionné de carbonate de sodium, est soumis à un entraînement par la vapeur d'eau. Il passe quelques gouttes d'une huile légère qui n'a pas été étudiée. La solution alcaline est acidifiée par l'acide sulfurique étendu, puis distillée dans la vapeur d'eau, pour enlever les acides volatils.

Quant aux acides fixes, on les retire au moyen de l'éther,de la solution acide distillée.La liqueur éthérée évaporée, a alors donné des cristaux acides qui étaient constitués par de l'acide térébique caractérisé par son point de fusion 174°, et l'analyse du diatérébate de baryum. L'aldéhyde citriodorique a été transformé en cymène par distillation avec de l'acide acétique cristallisable.

La formule donnée par MM. Tiemann et Semmler est d'accord avec la production de cymène, mais non avec celle d'acide méthylhepténone carbonique et d'acide térébique.

Au contraire, toutes ces conditions sont satisfaites, si on donne à l'aldéhyde citriodorique la constitution suivante :

CH^3 — C — (CH^2 — CH^2) (CH^2 — COH) — C = C — (CH^3, CH^3)

Aldéhyde citriodorique

CH^3 — CO — CH^2 — CH^2 (— CO^2H) — C = C — (CH^3, CH^3)

Acide méthylhepténonecarbonique

CH^3 — CO — CH^2 — CH^2 — CH = C — (CH^3, CH^3)

Méthylhepténone

L'oxydation plus profonde de l'acide méthylhepténone carbonique formera

CO^2H — CH^2 (CO^2H) — C — C — (CH^3, CH^3)

Acide téraconique

Or, on sait que l'acide sulfurique étendu transforme quantitativement l'acide téraconique en acide térébique. C'est ce dernier qui a été trouvé. La production du cymène s'explique par ce fait que l'acide acétique agit d'abord comme hydratant, puis comme déshydratant. Il se fait sans doute un produit transitoire, provenant de la fixation de 2 molécules d'eau, qui en perd ensuite 3, en donnant du cymène.

— **Sur la fabrication industrielle de produits riches en nicotine.** Note M. TH. SCHLŒSING fils.

On a proposé l'application des extraits de tabac riches en nicotine pour la destruction des insectes qni attaquent les plantes maraîchères ou des jardins. Une autre application de ces produits réside dans le traitement de la gale des troupeaux de moutons. Aussi, les extraits de tabac sont-ils l'objet d'un commerce assez considérable. La République Argentine en a importé plus de 3,000.000 de kilogrammes au cours de l'une des dernières années. Ces extraits sont en général mal préparés, et leur teneur en nicotine subit des variations considérables, pouvant aller de 86 grammes à 9 grammes par litre.

Pour obtenir un produit plus constant, et ne présentant pas ces inconvénients, il suffit d'extraire la nicotine des jus préalablement additionnés d'une base fixe (sel de soude) au moyen d'un courant de vapeur d'eau, et à séparer la vapeur d'eau de la vapeur nicotineuse qui l accompagne. Pour arriver à ce résultat, on emploie un appareil distillatoire à compartiments, dans lequel les jus coulent de haut en bas, tandis que la vapeur circule en sens inverse. Par ce procédé, on obtient un extrait de même titre que le jus mis en œuvre, car pour une extraction convenable de la nicotine, il faut dépenser un poids de vapeur à peu près egal à celui du jus, et cela, quelle que soit la richesse de ce dernier. Si l'on désire avoir un extrait plus riche en nicotine, on fait arriver la vapeur dans une tour verticale, où elle est mise en contact avec de l'acide sulfurique coulant très lentement. La nicotine est intégralement fixée et la vapeur d'eau passe outre : au bas de la tour, on reçoit le sulfate de nicotine en dissolution dans un peu d'eau qui s'est condensée. Cependant, pour obtenir des titres très élevés, 100 à 400 grammes de nicotine par litre, on s'est heurté à une difficulté qui résulte de la présence de l'ammoniaque, qui se transforme en sulfate peu soluble, lequel cristallise au bas de la tour, et en arrête le fonctionnement. Pour remédier à cet incon énient, il suffit d'éliminer préalablement du jus, l'ammoniaque par une première distillation. On fait avec du jus et de l'eau une solution à titre

constant, par exemple à 100 grammes de nicotine. Le nouveau produit nicotineux étendu de 80 vol. d'eau et appliqué à la main, suivant la méthode argentine, tue l'acare de la gale ; étendu de 50 vol. d'eau, il détruit l'œuf de cet insecte. Les solutions à $\frac{1}{1000}$ de nicotine conviennent bien pour les plantes.

On a essayé avec succès, à l'étranger, l'emploi du jus de tabac dans le traitement de la gale humaine.

— Sur l'oxydation des moûts de bière. Note de M. Petit.

D'après M. Reinker, le moût de bière, en arrivant dans les cuves à fermentation, contiendrait une quantité sensiblement constante d'oxygène dissous, environ 4 c.c. par litre, et tenant compte des oxydations produites, il évalue à 800 c.c. d'oxygène au plus la quantité que 1 hectolitre de moût peut absorber. Pour connaître la dose d'oxygène utilisée par le moût, et l'intensité de l'oxydation, M. Petit a extrait les gaz dissous dans le moût, au moyen de la pompe à mercure ; le moût n'étant chauffé qu'à 50°. Dans la chaudière, il n'a naturellement trouvé aucun gaz dissous. Les échantillons ont été pris ensuite à divers moments, et les volumes de gaz mesurés à 12° et sous 742mm. Or, il résulte des données de l'expérience que le moût ayant passé sur le réfrigérant contient de grandes quantités d'acide carbonique, équivalant à 1077 cc. d'oxygène consommé par hectolitre, en y joignant les 400 cc. d'oxygène qui restent dissous, cela représente 1470 cc. de ce gaz nécessaire dans la pratique. La proportion d'oxygène et d'azote dans le mélange, en faisant abstraction de l'acide carbonique, se rapproche de celles qui correspondent à la dissolution de l'air dans l'eau, 33 0/0 d'oxygène et 67 0/0 d'azote. La vraie dissolution ne se fait que sur le réfrigérant. Les quantités d'oxygène et d'azote sont de 28,5 0/0 de l'un, et 71,5 0/0 de l'autre, ces quantités sont constantes, et correspondent aux solubilités des deux gaz dans le moût, qui peut presque indéfiniment s'oxyder en présence de l'air, même à froid.

— Recherches sur les transformations chimiques de la substance fondamentale du cartilage pendant l'ossification normale. Note de M. Chabrié.

D'après l'auteur, étant donné que la gélatine contient plus d'azote que la chondrine et moins de soufre, la transformation de la chondrine en osséine (on sait que le cartilage donne de la chondrine et l'osséine de la gélatine) consisterait en :

1° Une substitution de AzH^2 à OH ; 2° La disparition d'un composé sulfuré, ou une substitution de AzH^2 à SO^3OH; 3° Une oxydation, car en substituant AzH^2 à OH on ajoute H^2 et l'on n'enlève que H. Il faut donc, puisque la proportion d'hydrogène reste la même, que cet élément soit soustrait à la molécule, vraisemblablement à l'état d'eau par oxydation ; 4° Enfin, peut-être une condensation.

Il a entrepris des expériences, pour démontrer le bien fondé de ses déductions. Ainsi, il aurait obtenu un corps gélatineux plus riche en azote que la chondrine, en faisant bouillir en tube scellé à 130° pendant 2 heures avec de l'ammoniaque, le produit provenant de l'action à chaud de l'oxyde de plomb sur la chondrine en présence de l'eau. La quantité d'azote obtenue dans ce nouveau produit s'élevait à 17,4 0/0. En remplaçant l'ammoniaque par du carbonate d'ammoniaque en présence de la soude, il a préparé un corps contenant 21 0/0 d'azote, et en chauffant la chondrine avec de l'ammoniaque en présence d'un excès d'acide lactique, il n'a obtenu que 12,67 0/0 d'azote. En conséquence, la présence de ce dernier acide nuirait à la transformation du cartilage, et rendrait la gélatinisation défectueuse.

— Sur quelques points de l'anatomie du Cryptoprocte de Madagascar. Note de M. Filhol.

— La reproduction sexuelle chez les Ascomycetes. Note de M. P. A. Dangeard.

— Le bassin lacustre de Constantine et les formations aligocènes en Algérie Note de M. E. Ficheux.

Il résulte de cette note que la période aligocène en Algérie, est représentée par des dépôts lacustres et continentaux, consécutifs à l'émersion du Nord de l'Afrique à la période eocène, et précédant l'envahissement marin du début du miocène. Ces résultats concordent avec les conditions qui caractérisent cette période dans la majeure partie du bassin méditerranéen.

— Essai des laits par la présure. Note de MM. Lezé et Hilsont.

La présure du commerce est ordinairement titrée à la force de 1 sur 10,000, c'est-à-dire que 1 litre de cette présure pourrait coaguler 10,000 litres de lait frais, et cela à 35, et en quarante minutes. Pour essayer un lait avec de la présure, on prend une quantité de présure 10 fois plus grande, pour determiner la coagulation en 4 minutes. A cet effet, on prepare une dissolution décime d'une bonne présure du commerce dans l'eau distillée, et aux 100 cc. de lait on ajoute 1 cc. de cette solution au dixième.

L'expérience ainsi faite démontre que : 1° Un lait de bonne qualité se coagule par la présure en trois ou quatre minutes ; le caillé est net, homogène, d'un beau blanc de porcelaine ;

2° Si les temps de coagulation sont très différents en quatre minutes, si le caillé est grumeleux et terne, le lait est douteux ;

3° Des temps de coagulation très considérables peuvent faire soupçonner l'addition d'eau ou d'un sel alcalin préservateur ; il faut se rappeler que l'ébullition seule retarde beaucoup ;

4° S'ils se coagulent rapidement, c'est qu'ils contiennent des matières étrangères, ou qu'ils sont déjà attaqués par les organismes. Un lait naturel qui se coagule en moins de deux minutes doit être impitoyablement rejeté.

— Sur la réclamation de M. Calmette à propos du sang antitoxique des animaux immunisés contre le venin des serpents. Note de MM. Phisalix et Bertrand.

— M. G. Hinrich envoie une note ayant pour titre : « Méthode générale pour le calcul des écarts des poids atomiques ».

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire Partie (Ier semestre de l'année 1894) du tome VIII (4e Série) du *Moniteur Scientifique*.

Février 1894. — 626e Livraison.

duction d'un corps contenant du chlorure ferrique pour le traitement des eaux ménagères, eaux d'égout et autres eaux sales; par Burghardt, p. 40.— Procédé de fabrication de l'orthophénol halogéné, et son application à la fabrication de la pyrocatéchine; par Merck, p. 40. — Procédé de préparation par voie électrolytique, de chlore, de soude, et d'ammoniaque, par Keltner, à Vienne, p. 40. — Préservatif contre l'oxydation des métaux; par Sohler et Burger, p. 40. — Procédé d'épuration des eaux d'égout, et des eaux résiduaires des usines: par Aubertin, p. 41. — Procédé de traitement des fécules; par Delory, p. 41. — Procédé pour obtenir des combinaisons du fluorure d'antimoine avec des sulfates alcalins; par Mayer, p. 41. — Perfectionnements dans la production industrielle de la soude caustique, des sels fusibles de sodium, et du chlore; par Martin, à Asnières, p. 41. — Procédé de préparation d'alun, ou de sels d'alumine purs, avec production de phosphates solubles et assimilables, au moyen des phosphates d'alumine naturels; par la Société Pilon frères et J. Buffet, p. 41.— Composé très dur et moyens de l'obtenir; par Chaplet, p. 42. — Méthode de préparation de chlorure stanneux; par Léo Vignon, p. 42. — Préparation de solutions aqueuses de chlorure et d'oxyde stannique; par Léo Vignon, p. 42. — Procédé de préparation du musc artificiel et de carbures nitrohydrogénés du groupe C^{11} H^{16} (add); par Baur, p. 42. — Procédé de préparation d'iodo-dérivés du succinimide, et de succinimides substitués; par la Cie Parisienne des couleurs d'aniline; p. 43. — Procédé de préparation des dérivés alkylés des amines; par Allemand, p. 43.

Métallurgie. — Fer et acier, p. 43. — Epuration, affinage et cémentation des métaux; par de Ténar, à Foix, p. 43.

Métaux autres que le fer, p. 44. — Moyens de purification des dissolutions des sels métalliques employés dans la fabrication des métaux par voie électrolytique; par Stouls, p. 44. — Procédé pour affaiblir la cohésion moléculaire de la couche superficielle des objets métalliques; par Huber, p. 44. — Procédé de production du cuivre par électrolyse; par la Société l'Electrolyse, p. 44. — Procédé pour recouvrir les objets métalliques d'une couche d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium; par Broadwell et Grier, p. 44. — Perfectionnements dans les compositions minérales titaniques, et leurs applications industrielles; par la Société dite « The Virginia phosphate and paint company », p. 44.

Electricité, p. 45. — Nouvel isolant calorifuge à base de liège; par Meunier et Guénot, p. 45. — Pile primaire régénérable à électrodes insolubles à base de plomb; par la Société anonyme pour le travail électrique des métaux, p. 45. — Perfectionnement dans les électrodes employées pour la décomposition électrique des sels métalliques; par Maxwell Lyte, p. 45. — Nouveau système de galvanoplastie; par de Meritens, p. 45. — Système de préparation chimique de filaments pour lampes électriques à incandescence; par de Changy fils et Depoux, p. 45.

Poudres et matières explosibles, p. 46.—Bourre servant à maintenir secs les paquets d'explosifs; par Kœnigs, p. 46. — Perfectionnements à la fabrication et au traitement des explosifs; par la Société dite « The war and sporting smokeless powder syndicate limited, p. 46. — Perfectionnements à la préparation des poudres et dynamites; par Roux, p. 46.

Essences.— Résines.— Cires.— Caoutchouc, p. 47.— Nouveau procédé de vulcanisation du caoutchouc; par Raymond, p. 47. — Procédé de fabrication du géraniol; par Bertram, p. 47. — Nouveau genre de cires à tous usages dite cire rapide; par Guillot, p. 47. — Perfectionnements dans la préparation de siccatifs préservatifs et des compositions siccatives, pour vernis, huiles et autres substances analogues; par Hoger, p. 47.

Industries diverses, p. 48. — Procédé de conservation des aliments; par Louis Hausler, à Hambourg, p. 48.— Remède contre le Peronospora; par Strautz, à Presbourg (Hongrie), p. 48. — Nouveau procédé d'enfleurage; par Mesnard, p. 48. — Remplace-plâtre liquide; par Lautier, p. 48. — Appareil nommé lactoscope, destiné à déterminer la richesse du lait en crème; par Povlsey Berg, p. 48.

Avril 1894. — 628e Livraison.

Sur l'origine de l'eau oxygénée atmosphérique; par M. A. Bach, p. 241. — Sur l'existence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère; par M. Em. Schœne, p. 243.

Revue des matières colorantes nouvelles, au point de vue de leurs applications à la teinture; par M. Frédéric Reverdin, p. 251.

Note sur l'abrastol; par M. E. Nœlting, p. 257.

La conservation des vins par le fluosilicate de sodium; par M. L. Surre, p. 258.

Métallurgie. — Métaux. — Alliages.

Désulfuration du fer; par M. E. Stead, p. 259. — Soufre provenant des matières premières, p. 259. — Désulfuration de la fonte au haut-fourneau, p. 260. — Désulfuration dans l'opération du puddlage, et dans les autres procédés reposant sur l'action des silicates basiques de fer à l'état fluide, p. 267. — Rôle du soufre dans les procédés acides d'affinage, p. 269. — Rôle du soufre dans les procédés basiques d'affinage, p. 270. — Procédés de désulfuration basés sur l'emploi de sels alcalins, p. 272. — Procédé Massenez, p. 272. — Procédé Saniter, p. 273.

Recherches sur la désulfuration des fontes au moyen des alcalis, p. 279.

Dosage de quelques éléments rares dans l'acier, p. 280.

Corps gras. — Cires. — Résines.

Contribution à l'analyse des graisses; par M. D. J. Lewkowitsch, p. 281. — Dosage de la résine dans les savons, p. 281. — Méthode de Gladding, p. 281. — Méthode de Twitchell, p. 284.

Sur quelques composés résultant du mélange de la pyroxyline avec des huiles ayant subi l'action de l'air, p. 288.

Procédé de séparation des corps gras à points de fusion différents, contenus dans le gras de laine; par MM. Eckenberg et Monten, p. 289.

Chaux. — Ciments. — Mortiers.

Sur la fabrication et l'essai des ciments de Portland; par M. H. Faija, p. 290.

Recherches sur les ciments de scorie; par M. R. W. Mahon, p. 295.

Notices diverses.

Sur les vins mannités; par MM. Gayon et E. Dubourg, p. 300.

Académie des Sciences.

Séance du 12 *Février* 1894, p. 305. — Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant; par M. H. Moissan, p. 305. — Sur la pression intérieure dans les gaz; par M. Amagat, p. 305. — Sur l'époque de la pêche en Islande; par M. Jean Aicard, p. 305. — Recherches sur le mode de combustion des explosifs balistiques; par M. Paul Vieille, p. 306. — Sur la fusibilité des mélanges salins isomorphes; par M. Le Chatelier, p. 306. — Sur l'assimilation de l'azote gazeux de l'atmosphère par les microbes; par M. S. Winogradsky, p. 306. — Observations sur l'hypermétamorphose ou hypaodie, chez les cantharidiens. La phase dite pseudo-chrysalide, considérée comme phénomène d'enkystement; par M. Kunckel d'Herculais, p. 307. — Sur quelques parasites des Lepidodendrons du Culm; par M. Renault, p. 307. — Observations sur la constitution de la roche-mère du platine; par M. Stanislas Meunier,

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Mai 1894. — 629e Livraison

Revue de photographie

Métallurgie. — Métaux

Académie des sciences

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Brevets pris à Paris.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e]. — II[e] PARTIE.

QUARANTE-QUATRIÈME VOLUME DE LA COLLECTION.

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

Imp. Gust. FISCHLIN, 8, Grand'Place, Saint-Quentin.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR :

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARTH (Nancy).
BACH (Paris).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAZENEUVE (Lyon).
COPPET [de] (Havre).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
ELIASBERG (Mulhouse).
GALL (Villers).
GERBER (Clermont-Ferrand)
GIRARD [Ch.] (Paris).
GRANDMOUGIN (Loerrach)
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
KIENLEN (Gardanne).
KLOBB (Nancy).
KORDA (Paris).
MERLE [M.] (Le Havre).
MICHEL (Mulhouse).
MOLLINS [de] (Liège).
MULLER [P-Th.] (Nancy).
NAUDIN (Paris).
NŒLTING (Mulhouse).
PABST (Paris).
PETIT (Nancy).
PRUD'HOMME (Paris).
RAULIN (Lyon).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève)
SIMON [L.] (Paris).
THABUIS (Paris).
TOURNAYRE (Dombasle
TRAUTMANN (Mulhouse)
TRILLAT (Paris).
V. de VYVÈRE (Bruxelles
VIGNON [Léo] (Lyon).
WILD (Mulhouse).

TOME QUARANTE-QUATRIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1894

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e]. — II[e] PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE D[r] G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIIIe — IIe PARTIE

Livraison 631 JUILLET Année 1894

FERMENTATIONS SECONDAIRES ET REFERMENTATIONS DE LA BIÈRE

(1) Une question des plus intéressantes au point de vue scientifique et industriel a été examinée, il y a peu de temps, par « The Institute of Brewing of Great Britain » (l'Institut des brasseurs de la Grande-Bretagne), à Londres.

Elle a rapport au rôle physiologique et chimique joué par diverses races de levures dans la fermentation des bières (2), et à la recherche des conditions spéciales qui amènent, soit une « bonne fermentation secondaire », soit des « refermentations ». Son importance, au point de vue de la fabrication de la bière, est telle, que nous n'avons pas hésité à publier *in extenso* la traduction du travail si consciencieusement élaboré par M. le docteur Van Laer, et à le faire suivre de la discussion auquel il a donné lieu. Nos lecteurs y trouveront tous un ample profit ; ceux que la fabrication de la bière concerne spécialement y puiseront d'utiles renseignements ; les autres y décèleront de nombreuses données scientifiques qui pourront les éclairer sur des questions biologiques qui jusqu'ici n'avaient pas été examinées.

Études sur la fermentation secondaire et les "refermentations"

Par M. le Dr H. Van Laer

Professeur à l'École des Mines du Hainaut, et à l'Institut supérieur de Brasserie, de Gand.

I. INTRODUCTION.

Après le soutirage, les bières à fermentation haute, pour acquérir la finesse de goût, la vie et le pétillement si recherchés des consommateurs, doivent se charger insensiblement de l'acide carbonique qui provient de la fermentation secondaire. Dans les conditions normales d'une bonne fermentation secondaire, l'atténuation de la bière doit décroître lentement, et le liquide doit conserver sa limpidité, soit que la clarification s'obtienne naturellement, soit qu'elle soit provoquée par des moyens artificiels. Il est d'usage dans beaucoup de brasseries de clarifier après le soutirage, quand le liquide a déjà subi la fermentation secondaire. Dans ce cas, il est indispensable que la clarification se fasse d'une manière normale, et que la bière s'éclaircisse rapidement.

Dans certaines bières, insuffisamment atténuées au moment du bondonnage, la densité du liquide diminue trop rapidement. Il y a une production excessive d'acide carbonique ; à l'œil nu, la bière paraît trouble, et elle contient des cellules de levure qui diffèrent généralement des levures qui ont provoqué la fermentation principale; celles-ci affectent une forme elliptique et allongée, et se présentent ordinairement comme des productions pulvérulentes. Dans d'autres cas, la bière est normale après le bondonnage, la fermentation secondaire s'opère lentement pendant un certain temps, puis elle devient subitement violente ; si on perce un tonneau, le liquide en sort avec force, l'aspect en est trouble, nuageux, et si on l'examine au microscope, on trouve que la bière contient des levures de toutes formes et de toute grandeur.

Le développement de l'acide carbonique n'est pas toujours si violent ; parfois, il se manifeste d'une manière très légère, et la « refermentation », comme on a l'habitude d'appeler cette maladie, se borne alors à un trouble provoqué par une levure étrangère.

---

(1) Traduction d'un article paru dans les *Transactions of the Institute of Brewing*, n° 3, volume VII.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, année 1890, le travail de M. Büngener, pages 665 et 780.

Comme nous le verrons plus tard, il est très difficile d'établir de strictes limites ou une démarcation bien définie entre ces différents phénomènes : *fermentation secondaire, refermentation, tumulte et trouble causés par des levures étrangères.* La cause fondamentale qui les provoque est la même, et les distinctions établies sur ce point s'appuient plutot sur des considérations pratiques, que sur des raisons scientifiques. Il arrive même fréquemment que l'on constate entre chacun de ces différents états de la bière, des phénomènes intermédiaires qu'il est difficile de déterminer. Généralement, les bières qui ont subi la « refermentation », ou celles qui sont troubles par suite de la présence de levures étrangères deviennent, de nouveau, claires par le repos, à moins qu'elles ne soient attaquées par des bactéries parasitaires. On peut activer la fin de la maladie, soit en soutirant les bières, soit en permettant à l'acide carbonique de s'échapper. Malheureusement, il arrive souvent, lors de la « refermentation » ou du trouble causé par les levures étrangères, que les *Saccharomyces*, cause directe de ce trouble, sont mélangés avec des microbes et spécialement avec les *bacilles* de la bière « tournée ». Dans la fermentation haute, on trouve même le *Saccharobacillus Pastorianus* aussi fréquemment associé avec les levures étrangères, que les ferments acétiques le sont avec les *Mycoderma cerevisiæ.* Dans ces circonstances, la bière reste réfractaire aux moyens les plus énergiques employés pour sa clarification, et elle finit par acquérir un goût douteux.

II. Historique.

Avant d'entamer le travail qui a fait l'objet de mes recherches, il me semble nécessaire et utile de jeter un regard rétrospectif sur les diverses opinions qui ont été émises, et qui existent actuellement dans la science de la brasserie, au sujet des phénomènes dont je désire vous entretenir. On sait, en s'en rapportant à la théorie anglaise (1) sur la composition hydrocarbonée du moût, que les bières à fermentation haute, au moment du bondonnage, ne contiennent pas de maltose libre.

Non-seulement ce sucre a disparu pendant la fermentation principale, mais il est plus que probable qu'il en est de même pour une certaine quantité des amyloïnes et principalement des basses amyloïnes. Les amyloïnes renfermant déjà une proportion de dextrine, correspondante à la maltodextrine typique ($M_2 + D$), : sont infermentescibles par la généralité des *Sacch. cerevisiæ* de la fermentation principale ; elles ne fermentent que lentement en présence de certaines levures secondaires, à forme elliptique ou allongée.

Pendant la fermentation principale, la maltose et les basses amyloïnes disparaissent comme conséquence de l'action de la levure prédominante de la fermentation principale, tandis que, pendant la fermentation secondaire, les levures désignées communément sous le nom de « levures sauvages » (2) et qui se trouvent en plus ou moins grande quantité dans toutes les levures commerciales, se développent de plus en plus, en produisant une quantité correspondante d'alcool et d'anhydride carbonique.

A l'appui de cette opinion, je me permettrai de citer quelques expériences classiques entreprises par les auteurs anglais qui ont propagé cette manière de voir, par exemple, celles de MM. Brown et Morris (3).

Ces expérimentateurs ont saccharifié une certaine quantité d'amidon avec un peu d'extrait de malt ; après ébullition et refroidissement du liquide ainsi obtenu, ils l'ont additionné de levure ordinaire de brasserie.

Après fermentation, le liquide fut débarrassé de son alcool, et avec le résidu on fit une solution contenant 24,093 grammes de matières solides par 100 centimètres cubes.

---

(1) Les faits dont il est question ci-dessus existent évidemment, quelle que soit l'opinion que l'on partage sur la composition des moûts. Nous savons que l'hypothèse alemande, due principalement à Lintner, diffère de celle professée par Brown et Morris en ce point qu'elle admet *trois dextrines* comme produits de la transformation de l'amidon sous l'influence de la diastase, savoir : l'amylo, l'érythro et l'achroodextrine, dont deux (l'érythro et l'achroodextrine) ont un certain pouvoir réducteur, et deux sucres, l'isomaltose et la maltose. Dans le cours de mon travail, j'emploierai de préférence les termes scientifiques préconisés par la théorie anglaise, parce que ceux-ci sont mieux connus par les praticiens et par les spécialistes qui se sont occupés de l'étude de la fermentation haute. Quand le différend qui existe actuellement dans la science entre les auteurs des deux théories rivales sera aplani, il n'y aura aucune difficulté, si l'occasion se présente, de modifier l'interprétation de tous les phénomènes décrits.

(2) Le terme « levures sauvages » est employé d'une façon impropre par plusieurs auteurs. Beaucoup de savants considèrent comme telles toutes les levures dont les cellules ne sont pas rondes comme celles du S. *cerevisiæ*. Cette opinion constitue une erreur. Hansen ne donne le nom de « levure sauvage » qu'aux *Saccharomyces*, peu importe leur forme, qui provoquent une cause de trouble dans l'industrie de la brasserie de la bière. Il y a des levures qui affectent la forme des *Cerevisiæ* et qui sont très dangereuses, comme il y a également des *Saccharomyces ellipsoïdeus* ou *Pastorianus* qui sont très utiles aux brasseurs.

(3) Brown et Morris : *Sur les produits non cristallisables dérivés de l'action de la diastase sur l'amidon. Journal Chem. Soc.*, 1885, p. 527-570). Voir *Mon. Scient.* Année, 1887, p. 513.

L'analyse de cette solution donna :

Maltose	6,986	
Dextrine	16,792	(Après hydrolyse, cette dextrine donna 66,88 pour % de maltose).
Substances inactives	0,315	
Total	24,093	

Ce liquide, qui, comme je l'ai déjà dit, avait bien fermenté, fut mis à fermenter de nouveau avec de la levure, dans l'incubateur chauffé à une température de 30° C. (86° F). Le dépôt fut examiné tous les jours au moyen du microscope. Les savants anglais ont remarqué que les cellules de levure de la fermentation principale se consumaient graduellement et cessaient finalement de vivre. Après six ou sept jours, et alors qu'aucun indice extérieur de fermentation n'avait encore été observé, quelques cellules de *Saccharomyces Ellipsoïdus* et *Pastorianus* apparurent. Et, au moment précis où l'aspect du dépôt microscopique changeait, la fermentation commença, lente, il est vrai, dans le principe, mais croissante en énergie graduellement, au fur et à mesure que de nouvelles formes de *Saccharomyces* faisaient leur apparition. Au bout d'une quarantaine de jours, MM. Brown et Morris arrêtèrent leur expérience, et ils procédèrent à l'évaluation quantitative de la proportion de maltose qui avait fermenté, en se basant : 1° sur la diminution du poids spécifique de la solution, après l'élimination de l'alcool ; 2° sur la quantité d'alcool formé (en tenant compte dans chaque cas des produits non volatils de la fermentation.)

Ils trouvèrent de cette façon, qu'environ 14,400 grammes de maltose avaient disparu, alors que la solution originale contenait seulement 6,986 grammes de maltose par 100 centimètres cubes. Ils purent déduire, comme conclusion, que 7,424 grammes de maltose avaient dû se produire au détriment de la dextrine. Cette expérience constitue une des principales épreuves tentées pour montrer le mécanisme de la fermentation secondaire.

Morris et Wells (1), dans leur travail sur les fermentations fractionnées, ont trouvé que du moût fermenté avec de la levure du commerce, ne contient plus de maltose libre, au moment du bondonnage. Si, à ce moment, on prélève des échantillons de bière, et qu'on les place dans l'incubateur, on observe, si on les surveille pendant la fermentation secondaire, une destruction subséquente des amyloïnes. La dextrine libre n'est attaquée que lentement. Avec différentes espèces de levure pure, de race unique, au contraire, la bière atteint un certain degré d'atténuation, qu'une fois acquis, elle ne dépasse plus ; elle ne bouge plus, pour autant toutefois que la levure est pure. En un mot, en concordance avec les idées qui prévalent, les races de *Sacch. Cerevisiæ*, qui constituent principalement les levures commerciales, décomposent la maltose libre et une certaine proportion d'amyloïnes, du type inférieur, pendant la fermentation principale ; la disparition du premier sucre coïncidant généralement avec le moment du bondonnage. Les premières phases de la fermentation secondaire consistent dans la décomposition des basses amyloïnes par des *races de levures spéciales*.

Dans les phases ultérieures, on remarque la dégradation et la décomposition successives des autres amyloïnes ; les moins riches en dextrine sont attaquées les premières; la destruction marche d'une façon progressive suivant leur richesse en dextrine, jusqu'à ce qu'enfin la dextrine elle-même soit attaquée. MM. Morris et Wells, dans le travail dont je viens de parler, font mention d'un *Sacchar. Ellipsoidus*, qui non seulement dégrade et fermente toutes les malto-dextrines, mais encore la plus grande partie de la dextrine libre. Je crois devoir faire remarquer que beaucoup de travaux, antérieurs à ceux que je viens de nommer en dernier lieu, consacrent l'opinion que la fermentation secondaire est provoquée par des levures étrangères, qui affectent seulement les amyloïnes normales (2).

Les levures qui, après le soutirage, agissent sur les parties constituantes du moût, autres que la maltose, en produisant de l'alcool et de l'acide carbonique, sont généralement connues sous le nom de levures secondaires. Jusqu'ici, elles n'ont pas fait l'objet d observations ou d'études approfondies, et on a eu une tendance à ne les considérer que comme des « levures sauvages » capables de décomposer les amyloïnes et la dextrine libre. On a été généralement d'accord pour admettre que c'étaient des levures basses, de forme allongée, qui se déposent d'elles-mêmes au fond des vaisseaux pendant la fermentation primaire, et qui sont entraînées mécaniquement au moment du soutirage.

Il est également admis que ces levures sont indispensables, en petite quantité, pour obtenir une fermentation secondaire normale ; lorsqu'elles sont en grande quantité, elles sont sujettes à produire une violente fermentation subséquente (Refermentation).

(1) G.-H. Morris et James C. Wells : *Fermentation fractionnée : contributions à l'étude des amyloïnes* (Malto-dextrines). (*Transactions of the Institute of Brewing*, vol. V, n° 6, session 1891-92). — Voir également *Moniteur Scientifique*. Année 1891, pages 1093, 1094, 1098.

(2) Si l'on admet l'hypothèse allemande sur la composition carbohydratée des moûts de brasserie, la fermentation principale consiste dans l'élimination de la maltose libre et même d'une partie de l'isomaltose ; la fermentation subséquente comprend la décomposition de l'isomaltose et des dextrines restantes.

Quelle est la cause qui provoque la fermentation des amyloïnes sous l'influence de ces levures secondaires ? Les auteurs auxquels nous avons déjà fait allusion se sont efforcés de résoudre cette question.

Nous savons que, sous l'influence de la diastase, les amyloïnes se transforment complètement en maltose. Il s'ensuit que lorsque ces composés se trouvent en présence de la diastase, on obtient leur fermentation complète, alors même que les levûres sont seulement capables de détruire la maltose libre. On admet que la fermentescibilité de ces corps sous l'influence de certaines levures, est due à une sécrétion de diastase secrétée par ces organismes, diastase qui agit sur les maltodextrines, de la même manière que la diastase ordinaire. Seulement, l'action de cette *myco-amylase*, comme on pourrait l'appeler, semble être beaucoup moins énergique que celle de la diastase de malt. C'est ainsi que MM. Brown et Morris ont trouvé qu'une vieille bière brassée en 1790 par M. Worthington et C[ie] contenait encore 17,57 pour cent de malto-dextrine, lorsqu'elle fut examinée en 1890.

D'un autre côté, si on soumet à l'analyse une pareille bière, à différentes époques de son emmagasinage, on trouve que le type de maltodextrine qui reste dans le résidu devient de plus en plus riche en maltose. C'est ainsi que l'on a trouvé des bières qui renfermaient de la maltodextrine appartenant au type 2-5 M : 1 D; et qui semblaient quatre mois plus tard, contenir de la maltodextrine du type 4 M : D (Moritz et Morris).

La destruction de la maltodextrine s'opère donc en trois phases :

1° Réduction du type primitif en une maltodextrine riche en maltose ;

2° Dégradation progressive des basses amyloïnes, et leur transformation en maltose ;

3° Fermentation de cette maltose.

Il n'y que peu de preuves directes de l'existence de cette myco-amylase. La seule même que je connaisse a été donnée par MM. Morris et Wells, quand ils ont fait agir de la levure ordinaire de brasserie et de la levure de Frohberg en présence du chloroforme sur de la bière de Saaz (qui, comme nous savons, équivaut à une solution d'amyloïnes (1); et constaté une augmentation du pouvoir réducteur.

Peu importe que la dégradation des hydrates de carbone dans la bière sous l'influence des levures secondaires, soit la conséquence d'un travail diastasique ou le résultat de l'action directe protoplasmatique des cellules de levure — ainsi qu'on le constate chez certains microbes, — il n'en est pas moins vrai qu'une bière qui contient des amyloïnes riches en maltose entrerait plus rapidement en fermentation secondaire, qu'une autre qui contiendrait une quantité équivalente de ces composés riches en groupes dextrineux ; avec les premières, on fait une économie de tout le temps nécessaire à la réduction des amyloïnes élevées.

C'est sur ces principes scientifiques qu'on se guide pour régler la marche de la fermentation secondaire, et pour l'empêcher de dégénérer en une fermentation subséquente violente, c'est-à-dire en une refermentation. Si l'on a à faire à des bières qui doivent être consommées rapidement, et qui, en conséquence, doivent être soumises à une seconde fermentation rapide (bières courantes), il est prudent de produire une grande quantité de maltodextrines inférieures. On obtient une bière pareille, en saccharifiant le malt à une basse température. Tous les spécialistes sont d'accord pour affirmer que les bières riches en amyloïnes inférieures doivent se consommer rapidement ; ou bien elles ne produisent qu'un pétillement éphémère et deviennent plates, ou bien elles perdent leur saveur, se transforment en une boisson fade et insipide, après une dégénérescence de la fermentation secondaire en refermentation ; à ce moment, la bière est faible, et le goût en est désagréable. Pour éviter cette refermentation, et pour obtenir une fermentation secondaire lente et durable, telle que celle qui est requise pour les bières de conserve, il est recommandable de travailler avec des moûts riches en maltodextrines élevées, en saccharifiant à haute température.

Telles sont, exposées brièvement, les opinions qui prévalent pour expliquer les phénomènes décrits au commencement de ce travail. Comme on pourra le remarquer, toute l'attention s'est portée sur la composition hydrocarbonée du moût. On a cherché à établir quelques règles pour produire des moûts particuliers et appropriés aux levures employées ; c'est ainsi que l'on a proposé d'augmenter la proportion des amyloïnes inférieures, quand la fermentation secondaire ne se montre pas assez vite, et d'augmenter, au contraire, les amyloïnes supérieures, lorsqu'il est désirable que la fermentation subséquente marche d'une façon modérée, afin de prévenir sa dégénérescence en refermentation.

Quoique les résultats pratiques aient fréquemment confirmé la théorie, il n'en est pas moins vrai que celle-ci s'est trouvée parfois en défaut.

Toute la préoccupation des spécialistes semble avoir été fixée sur la nature du milieu, c'est-à-dire sur le moût de la bière dans laquelle les levures primaires et secondaires ont à se déve-

(1) D'après l'hypothèse allemande, le mécanisme de cette transformation consiste dans la réduction de l'amylo-dextrine en erythro-dextrine, puis de l'érythro-dextrine en achroo-dextrine, puis de l'achroo-dextrine en isomaltose, et enfin de celle-ci en maltose.

lopper, mais ils ont quelque peu négligé l'étude spéciale des moyens qui permettent de modifier le médium.

En quoi consistent les levures secondaires? Comment agissent-elles séparément sur les constituants hydrocarbonée des moûts? Comment se comportent-elles l'une à l'égard de l'autre?

III. — Préparation de cultures pures de levures secondaires

Pour préparer des cultures pures de levures secondaires, il suffit de les faire d'après la méthode ordinaire, en employant simultanément du moût et de la bière gélatinisés, et des dépôts de bière qui sont en fermentation secondaire ou en refermentation.

La bière gélatinisée que j'ai employée, est la même que celle dont j'ai fait usage précédemment pour isoler les microbes de la bière « tournée ».

Je recommande, au début, l'emploi de la méthode de Koch, et j'attends une quinzaine de jours, avant de me livrer à l'examen des plaques. Cette précaution est absolument nécessaire si on veut obtenir des cultures pures du plus grand nombre des espèces contenues dans le dépôt primitif.

Je ferai observer toutefois que plusieurs levures secondaires échappent à l'observation, si cette précaution n'est pas prise. Je citerai, comme exemple, la levure Es dont je parlerai plus tard, et que j'ai rencontrée dans un grand nombre de dépôts de bières anglaises, pendant la fermentation secondaire ou pendant le « refermentation ».

Le développement de cette levure est excessivement lent ; dans le moût gélatineux tenu à une température de 18° C. ce n'est qu'au bout de dix ou douze jours que l'on voit apparaître quelques colonies sous forme de petits points à peine perceptibles à l'œil nu, et ressemblant aux colonies du *Saccharobacillus Pastorianus*, dont on ne peut les distinguer que par un examen microscopique.

Après une quinzaine de jours, environ cinquante de ces colonies sont choisies parmi celles dont l'aspect extérieur semble offrir une différence réelle ou apparente, et elles sont marquées avec de l'encre sur les plaques. La nature de la constitution cellulaire de ces colonies est alors examinée à l'aide du microscope ; ce second examen permet, comme c'est à désirer, l'abandon de toutes les colonies macroscopiquement et microscopiquement identiques. Pour abréger le travail, on ne conserve qu'un certain nombre de celles-ci, et on les soumet à la méthode de culture du Dr Hansen, en suivant, soit les instructions du savant danois, soit celles dont j'ai donné les détails, dans un travail que j'ai envoyé au Congrès de la Brasserie, à Chicago.

Après avoir ensemencé une ou deux colonies de la chambre humide ou des plaques de mica dans les ballons, j'ai obtenu un certain nombre de cultures qui ont été considérablement réduites par les études de leur atténuation-limite, de leur énergie fermentescible, de la forme des cellules, de l'aspect du dépôt dans les flacons, et même, si cela est jugé nécessaire, par le temps qu'elles demandent pour la formation des ascospores à une certaine température, etc.

En appliquant cette méthode de travail aux bières belges et anglaises, j'ai isolé, outre des *Sacch. Cerevisiæ, Mycoderma Cerevisiæ, Torula*, et autres espèces n'ayant que peu d'action fermentative, une dizaine de cultures présentent des différences très marquées dans leurs caractères physiologiques ; ce sont celles-ci qui ont servi de matériaux pour mes expériences.

Avant de décrire leurs qualités caractéristiques, je tiens à faire remarquer que ces races ont été trouvées dans les levures ordinaires qui avaient été employées pour fermenter ces bières. Ceci est un point qui mérite une certaine attention. Nous savons que les levures, — qui, au point de vue microscopique, semblent être les meilleures — constituées, en apparence, dans leur totalité de formes, de *Sacch. Cerevisiæ* de la fermentation primaire, donnent lieu souvent, cependant, à des fermentations subséquentes avec production de levures à formes elliptiques ou allongées ; ce serait en vain qu'on essayerait d'isoler directement celles-ci d'une pareille levure au moyen de milieu gélatinisé, on n'obtiendrait que des insuccès dans la plupart du cas. Les seules colonies qui se présenteraient seraient celles de la levure prédominante. Pour obtenir les levures secondaires, il est d'abord nécessaire de produire leur apparition dans des produits provenant de la conversion de l'amidon, ayant fermenté précédemment, et débarrassés de leur alcool par stérilisation, analogues à ceux que Brown et Morris ont employés dans leurs expériences mentionnées précédemment. Après plusieurs semaines de culture, on obtient alors un dépôt, consistant en des formes secondaires qu'il est possible alors d'isoler et de caractériser comme je l'ai décrit ci-dessus.

J'ai réussi également à obtenir ces formes secondaires de levure, directement de la levure ordinaire ; à cet effet, j'ai placé celle-ci pendant huit jours sur du papier à filtrer stérilisé sous un dessiccateur, et je l'ai ensuite régénéré dans de la bière très atténuée qui avait été fermentée plus d'un an auparavant, et que j'avais pasteurisée, après addition d'un peu de maltose. Cette dernière manière de procéder est basée sur les expériences suivantes :

a) Les formes *Sacch. Cerevisiæ*, avec lesquelles j'ai travaillé, ainsi que beaucoup d'autres

espèces similaires, lorsqu'on les place pendant huit jours dans une atmosphère sèche, se reproduisent beaucoup moins rapidement dans un tel milieu, pauvre en nourriture nitrogénée, que ne le fait le grand nombre de levures secondaires qui ont fait l'objet de ces études.

b) Lorsqu'un mélange de ces *Sacch. Cerevisæ* et de formes secondaires est fait dans des proportions telles qu'il est difficile de percevoir sous le microscope les formes elliptiques et allongées, et qu'ils se trouvent dans un milieu peu convenable pour leur existence, mais néanmoins encore susceptible de fermenter, tel qu une bière très atténuée avec addition de maltose, on trouve après la disparition de la maltose une augmentation considérable de formes secondaires.

Dans ces expériences, j ai fait usage du liquide clair provenant de la décantation du contenu d'une bouteille, qui renfermait un moût fermenté une année auparavant avec une levure qui avait un pouvoir atténuant très élevé.

Lorsque l'expérience que je viens de décrire est appliquée aux levures commerciales qui ont été employées, pendant une longue période, avec succès, dans divers établissements, il est rare qu'on n'obtienne pas, parmi les espèces secondaires isolées, celles qui jouent un rôle essentiel dans le conditionnement normal de la bière.

Pour préparer, au moyen d'une de ces bonnes levures ordinaires à fermentation haute, une levure commerciale pure, capable de rendre de bons services en pratique, et possédant les qualités intrinsèques dues à une pureté bactériologique parfaite, il est important de toujours étudier les levures et les dépôts qui se forment dans la bière, pendant la fermentation secondaire ; en l'absence de cette bière, on favoriserait dans la levure l'apparition des formes secondaires par les moyens que j'ai déjà décrits.

Je me permettrai cependant de faire remarquer, avant d'aller plus loin, qu'il arrive parfois que des espèces mauvaises, ou en tous cas inutiles, peuvent se trouver dans les dépôts des bières qui ont subi une fermentation secondaire normale, tout aussi bien que dans des bières « refermentées ». Des races de levures que l'on trouve dans les fermentations secondaires normales se rencontrent fréquemment, côte à côte avec d'autres espèces manifestement mauvaises.

Il est, cependant toujours utile et désirable d'apporter une sage discrétion dans le jugement que l'on a à émettre sur le caractère nuisible ou avantageux d'une levure. Plusieurs levures elliptiques ou *Pastorianus*, employées seules, ont donné de très mauvais résultats pratiques, tandis que dans un mélange elles peuvent compléter et perfectionner l'effet produit par les autres levures (symbiosis).

Ici de nouveau, comme nous allons le voir, les proportions relatives de ces levures jouent un rôle prépondérant.

IV. — Description physiologique des espèces qui ont été employées dans mes expériences.

Outre l'aspect microscopique des cellules jeunes qui se sont développées dans des conditions similaires, je me bornerai à donner les caractères physiologiques qui jouent avant tout un rôle prépondérant dans l'industrie de la fabrication de la bière.

Peu importe si les levures caractérisées, dont je vais m'occuper en premier lieu, se rapportent à des variétés, des races ou des espèces. Les distinctions que l'on a cherché a établir à ce point de vue, parmi les innombrables représentants du genre *Saccharomyces*, doivent encore être acceptées avec beaucoup de prudence.

Ce qui est intéressant à constater, c'est la question de savoir si les différentes productions des *Saccharomyces toujours cultivées sous les mêmes conditions*, présentent des différences suffisamment constantes, pour permettre de les identifier et de les distinguer les unes des autres.

Parmi les caractères physiologiques d'une importance pratique incontestable, et sur lesquels je m'appuie pour différencier mes cultures, je citerai :

1. — *L'aspect macroscopique* du dépôt obtenu dans les flacons de culture. Plusieurs dépôts de levure, lorsqu'on les secoue, se divisent d'eux-mêmes en petits grumeaux ou caillots, plus ou moins volumineux, et descendant rapidement au fond du récipient.

La bière qui contient ces caillots en suspension n'est pas trouble. — en d'autres termes, « elle casse » lorsqu'on la regarde sous un mince volume, elle paraît claire, et même brillante dans les espaces liquides entre les grumeaux ; elle rappelle l'apparence d'une eau tenant en suspension certains précipités caillebottés tels que celui du chlorure d'argent. Lorsque ces levures en grumeaux sont employées commercialement pour fermenter des bières fabriquées avec des moûts de bon malt, celles-ci sont toujours claires.

Les levures basses présentent généralement cette apparence de grumeaux parce que, par suite de leur pesanteur elles ont une tendance à gagner le fond des récipients à fermentation, au lieu de s'élever, comme la levure haute, à la surface du liquide par l'action du gaz acide carbonique. Néanmoins, toutes les bonnes levures commerciales de haute fermentation, aussi bien les belges que les anglaises, que j'ai examinées jusqu'à présent, contenaient une certaine

proportion de ces ferments, mais ceux-ci étaient toujours mélangés de races *qui, dans les mêmes conditions de milieu de culture*, se présentaient sous une forme pulvérulente.

Lorsque les cultures qui contiennent ces dernières sont un peu agitées, le dépôt du ferment monte sous forme d'un nuage poussiéreux, qui donne à la bière le même aspect que présente une eau dans laquelle on aurait délayé de l'argile; la clarification finale de ces bières est excessivement lente. Les levures pulvérulentes montent également très facilement à la surface des liquides.

2. — *L'atténuation-limite à laquelle ces levures donnent naissance dans les moûts bouillis.*

Nous savons que certaines levures qui se développent et s'accroissent dans les moûts de bière donnent toujours une atténuation très basse, parce qu'elles sont seulement capables de fermenter la maltose libre. Telle est la levure de Saaz, qui, depuis 1890, a provoqué maintes discussions et dont je me suis occupé dans plusieurs publications (1). D'autres levures, telle que celle de Frohberg, donnent lieu à des atténuations plus elevées dans les moûts de bière, parce qu'elles décomposent des hydrates de carbone qui ne sont pas attaqués par la levure de Saaz.

Il y a beaucoup de levures dans la nature qui, au point de vue de l'atténuation, se comportent de la même manière que celles de Saaz et de Frohberg. J'ai désigné celles-ci sous le terme général de levures type Saaz, ou levures type Frohberg, suivant que l'atténuation-limite qu'ils produisent est identique à celle des levures étudiées précédemment par Delbruck, Reinke, Irmisch, Morris et Wells.

Je dois ajouter qu'il y a des levures capables de pousser l'atténuation beaucoup plus loin que ne le font les levures du type Saaz et Frohberg. Telle est, par exemple, la levure E_8, que j'ai toujours trouvée dans les levures Burton, et que je veux, pour cette raison, désigner sous la dénomination générique de levure du type Burton. Certaines espèces, telle que la levure B_3, décomposent rapidement la maltose libre, tandis qu'elles ne décomposent et ne fermentent qu'avec une grande difficulté les hydrates de carbone susceptibles d'être mis en fermentation par les types Frohberg. Je les désigne sous la rubrique de levures du type Saaz-Frohberg. Il n'y a également aucune difficulté, pour la bonne intelligence du classement de ces levures, d'appliquer la désignation de levures du type Frohberg-Burton aux *Saccharomyces* dont l'atténuation-limite est intermédiaire entre les levures du type Frohberg et celle du type de Burton.

3. — La rapidité relative de la destruction des hydrates de carbone dans un même moût (*activité ou énergie fermentative*) lorsque ces levures sont cultivées sous des conditions identiques par rapport au nombre et à la manière d'être des cellules, de la température et de l'aération.

Un mot sur l'origine de ces levures dont je vais donner la description. La levure E_1 est de la levure de Burton. C'est de la levure de la fermentation principale. Les levures E_5, E_6, E_7, E_8, E_{10} ont été trouvées au même moment dans des bières refermentées faites avec de la levure-mère qui contenait E_0 comme levure principale; on les a rencontrées aussi dans la levure-mère elle-même. *Voir les tableaux, p. 492.*

Les levures E_4, E_9, aussi bien que E_5, E_6, E_8, que je viens de nommer, ont été isolées d'une bière de Burton en fermentation secondaire, qui avait été fermentée avec une levure de provision, dont E_2 constituait le principal ferment.

La levure E_3 fut extraite d'une levure de provision de Yorkshire; mais celle-ci est moins importante par rapport aux faits qui vont suivre. Je donne ses caractères, parce que j'aurai l'occasion de la citer à plusieurs reprises dans le courant de ce travail.

Les levures B_1, B_2, B_3, B_4 ont toutes été isolées de la même levure-mère, employée avec plein succès dans plusieurs brasseries belges. Les levures B_5 et B_6 ont été isolées d'une bière belge refermentée, fabriquée avec le levain, dont on avait retiré B_1, B_2, B_3, B_4.

J'ai consigné dans les deux tableaux les caractères essentiels de ces levures. J'ai indiqué, dans la colonne V, leur énergie fermentative comparée à celle du *Saccharomyces Cerevisiæ*, qui constitue pour une grande part la levure principale.

Les signes — ou + indiquent que cette énergie fermentative est ou bien moins, ou bien plus forte que celle de la levure prise comme terme de comparaison. Le signe — + indique une fermentation lente dans le principe, et devenant très énergique dès qu'elle a bien debuté.

L'activité fermentative des levures E_2 et E_3 est moins prononcée que celle de la levure E_1, mais plus grande que celle des E_7, E_8 (au début) et E_9. Il en résulte que les annotations, correspondantes aux levures E_4, E_5, E_6, E_7, E_8, E_9, E_{10}, donnent en même temps une idée de l'énergie fermentative de ces levures par rapport aux levures E_2 et E_3.

---

(1) H. Van Laer : Sur quelques modifications appliquées à la technique du docteur Hansen Méthode pour obtenir des cultures pures de *Saccharomyces* et d'autres micro-organismes analogues. *Rapport du Congrès international des brasseurs à Chicago* (Etats-Unis, Association des brasseurs, 1893.) Traduction française par A. Fernbach dans le journal *La bière et les boissons fermentées*. Paris, 1er octobre 1893. — H. Van Laer : *La question des rapports de l'oxygène avec la levure.* — *Bulletin de l'Association belge des chimistes.* Bruxelles, juillet 1893.

TABLEAU I

LEVURES ANGLAISES

I Numéros	II Aspect microscopique des cellules	III Aspect du dépôt	IV Types (atténuation limite)	V Energie fermentative	Observations
E_1	*S. Cerevisiæ*	caséeux	Frohberg-Burton	0	
E_2	»	»	»	—	
E_3	»	»	»	—	
E_4	*S. Pastorianus*	pulvérulent	Burton	+	
E_5	(plus étroit que le précédent)	caséeux	»	‡	
E_6	*S. Ellipsoidus*	caséeux	Frohberg	+	
E_7	»	pulvérulent	Saaz	—	
E_8	»	»	Burton	— +	Communique à la bière un goût et une odeur excessivement caractéristiques.
E_9	»	caséeux	Saaz	—	
E_{10}	»	pulvérulent	Burton	+	

TABLEAU II

LEVURES HAUTES BELGES

I Numéros	II Aspect microscopique des cellules	III Aspect du Dépôt.	IV Types (atténuation-limite).	V Energie fermentative	
B_1	*S. Cerevisiae.*	Caséeux	Frohberg	0	
B_2	»	»	»	—	
B_3	*S. Ellipsoidus* (à peu de chose près *Cerevisiae*).	»	Saaz-Frohberg.	—	
B_4	*S. Ellipsoidus*	Pulvérulent	Burton	— +	
B_5	*S. Pastorianus*	»	»	+	
B_6	»	»	Frohberg	—	

Quelques mots sur l'aspect microscopique de ces levures.

Les *Sacch. Cerevisiæ*, dont il est question dans ces tableaux, gardent leur forme ronde pendant toutes les phases de la fermentation du moût de bière. Ces levures conservent également leur forme dans des milieux faiblement nutritifs, tels que des bières fortement atténuées, additionnées de maltose dans de vieilles cultures en moût; et dans des moûts nouveaux fraîchement ensemencés avec une vieille culture faite sur un milieu solide. A de rares occasions, on rencontre seulement des cellules légèrement allongées.

Il n'en est pas de même avec les *Sacch. Ellipsoïdus* et les *Sacch. Pastorianus*. Ces levures, cultivées dans du moût de bière pendant un grand nombre de générations, en prenant la précaution de ne pas laisser vieillir les cultures, tendent de plus en plus à prendre la forme *ellipsoïdus*, et même la forme *cerevisiæ*. Cette variabilité, dont l'existence a été prouvée, à plusieurs reprises, pour d'autres levures par un grand nombre d'auteurs, se présente cependant sous divers degrés dans les espèces. Elle est très marquée dans la levure E_7 qui, dans des milieux nutritifs, peut affecter très rapidement la forme du vrai *Sacch. Cerevisiae* ou celle légèrement allongée du *Sacch. Ellipsoïdus*. Cette transformation en formes elliptiques ou rondes est très rapide pour les levures E_4, E_9, E_{10} et plus lente pour les autres. Ces levures transitoires *Sacch. Cerevisiæ* ou *Ellipsoïdus* semblent revêtir avec de grandes facilités cette forme allongée. Toutes ces levures (excepté B_3 et B_4, pour lesquelles le phénomène n'est pas si marqué), ont une tendance, dès que le milieu dans lequel elles se trouvent devient pauvre en matières nutritives, à allonger leurs cellules et elles présentent alors, sous un même volume, une plus grande surface d'absorption pour le liquide qui les entoure. Il est intéressant de rencontrer ce polymorphisme dans des levures qui se développent abondamment pendant la fermentation secondaire; alors que le milieu leur est peu convenable pour leur existence.

Il y a également de l'intérêt à constater que des levures telles que E_1, E_2, etc., dont la forme varie peu, et qui, par ce fait, ne peuvent augmenter leur surface d'absorption, sont précisément celles qui bourgeonnent avec difficulté pendant le travail de l'arrière-fermentation.

Le polymorphisme des levures secondaires, qui sont l'objet de ce travail, explique pourquoi il est si difficile de les découvrir au moyen du microscope dans les levures commerciales, et même dans les dépôts qui restent dans les cuves après le soutirage.

Introduites journellement dans le moût, d'une façon non interrompue et toujours continuée; en même temps que la levure principale, elles changent rapidement de forme dans ce milieu éminemment nutritif, et elles se dissimulent aux regards de l'observateur.

Seulement, il est à remarquer que les cellules qui restent dans la bière après le soutirage, doivent s'allonger pour pouvoir continuer à vivre dans ce milieu peu favorable; elles prennent alors l'aspect du type *Sacch. Pastorianus.*

Il n'est donc pas rare, dans les préparations microscopiques de dépôts de bières, après fermentation secondaire, de trouver des formes rondes en conjonction avec des formes *Pastorianus.*

V. — Fermentations secondaires et refermentations expérimentales

Le mécanisme du travail fermentatif qui suit la fermentation principale, varie suivant que l'on ajoute, ou que l'on n'ajoute pas, du houblon sec après le soutirage. Dans le premier cas, la production de l'acide carbonique revient réellement à une fermentation de la maltose libre par les cellules de levure entraînées mécaniquement lors du soutirage, ou contenues dans les tonneaux. Brown et Morris (1) ont reconnu que le houblon sec ajouté à la bière, après le soutirage, par suite de la diastase qu'il renferme, provoque la décomposition des hydrates de carbone qui résistent à la fermentation principale, et qui échappent par conséquent à tous les ferments alcooliques capables d'attaquer seulement la maltose.

Dans ce cas, l'explication de la fermentation subséquente ne présente aucune difficulté. Le phénomène se produit toujours avec plus ou moins de rapidité et avec plus ou moins d'intensité, suivant la nature de la levure en présence et la nature des hydrates de carbone qu'elle doit décomposer. Le tout a lieu, comme si la diastase ou des substances facilement fermentescibles, telles que la glucose, la maltose, etc., avaient été ajoutées à la bière au moment du soutirage.

Il n'en est plus de même, quand la bière, après la fermentation principale, a été simplement soutirée, et quand elle n'a pas reçu une addition, soit de houblon, soit d'une autre substance diastatique. Dans ce cas, la fermentation subséquente est la conséquence du travail direct des levures présentes ; celles-ci provoquent alors seules la dégradation et la fermentation successive des amyloïnes.

Nous allons maintenant étudier successivement ces deux cas distincts de fermentation secondaire :

A. — *Bières qui ont reçu une addition de houblon cru au bondonnage.*

Expérience I. — Cinq échantillons du même moût de Mild ale stérilisée, et ne contenant pas de substances qui peuvent remplacer le malt, furent ensemencés avec le contenu de cinq flacons renfermant une égale quantité de liquide fermenté avec de la levure E_1 (*Sacch. Cerev.).*

Je vais désigner ces bouteilles par nos 1, 2, 3, 4 et 5. Dans les bouteilles 2, 3, 4, 5, j'introduisis en même temps une trace d'une des levures E_4, E_5, E_7, E_8 au moyen d'un fil de platine légèrement recourbé vers son extrémité ; ces dernières levures avaient été fraîchement régénérées dans un moût, où elles avaient été conservées à l'état de « jeunes » cellules pendant deux mois.

Après avoir mélangé ces liquides par agitation, il fut prélevé une goutte du contenu de chacune de ces quatre bouteilles ; chaque goutte fut examinée au microscope, et il fut très difficile d'y découvrir une forme allongée.

Les cinq bouteilles furent mises à fermenter à une température de 20°C ; les bières qui s'étaient produites furent alors décantées dans des bouteilles, et celles-ci furent fermées hermétiquement, après que l'on eut introduit dans chacune d'elles une égale quantité de houblon cru de Kent.

(Proportion de houblon, 1 gramme pour 360 c.c.). Ces bouteilles furent abandonnées à la température de la chambre.

Six jours après la mise en bouteille, la bière no 5 ($E_1 + E_8$) était en fermentation violente. Les bières no 4 ($E_1 + E_4$) et no 2 ($E_1 + E_4$) présentèrent les symptômes d'une légère fermentation secondaire ; les autres bières étaient plates.

Après onze jours, les bières no 5 ($E_1 + E_8$) et no 4 ($E_1 + E_7$) fermentaient d'une manière

(1) Brown et Morris. « Sur certaines fonctions du houblon employé dans le houblonnage sec des bières. » *Transactions of the Institute of Brewing*, vol. VI, No 4, pp. 94-104.

excessive ; les nos 2 ($E_1 + E_4$) et celle no 3 ($E_1 + E_5$) fermentaient très lentement, et la bière no 1 (E_1) était restée tranquille et plate. La fermentation de la bière no 2 ($E_1 + E_4$) et celle du no 3 ($E_1 + E_5$) se présentèrent d'une façon plus marquée durant les jours suivants, mais celles-ci n'atteignirent jamais l'intensité de celle du no 5 ($E_1 + E_8$) et du no 4 ($E_1 + E_7$).

La bière no 1 seule montra une légère fermentation après un mois. A ce moment, le pouvoir rotatoire de ces bières fut établi, leur dépôt fut examiné au microscope, et elles furent clarifiées. Toutes ces bières se clarifièrent bien et devinrent limpides. La diminution du pouvoir rotatoire et l'aspect des dépôts sont indiqués dans le tableau ci-après :

Numéros	Nature des levures	Pouvoir rotatoire au moment de la mise en bouteille. Tube de 100 mm. Schmidt et Haensch. Echelle saccharimétrique.	Pouvoir rotatoire après la fermentation secondaire	Différence dans les pouvoirs rotatoires	Aspect des dépots	Observations
1	E_1	19.3	17.8	1.5	*Sacch. cerevisiæ.*	
2	$E_1 + E_4$	19.0	16.2	2.8	*Sacch. ellipsoidus et pastorianus* dominants.	
3	$E_1 + E_5$	19.1	14.9	4.2	*Sacch. Pastorianus* dominants.	
4	$E_1 + E_7$	19.7	13.2	6.5	Gros *Sacch. Pastorianus prédominants.*	
5	$E_1 + E_8$	18.2	13.8	4.4	*Sacch. Pastorianus* très allongés.	La bière a le goût et l'odeur caractéristique correspondant à la levure E_8

Expériences 2 et 3. — Pour ces expériences, j'opérai comme précédemment ; seulement, les levures E_2 et E_3 furent substituées à la levure E_1. Les résultats furent analogues.

Expérience 4. — Un moût très concentré donnant une rotation de 61,4 divisions dans un tube de 100 mm. (Schmidt et Haensch) fut transformé en bière de la même façon que précédemment avec les levures ci-après : E_1 ; E_1 + 25 p. 0/0 E_{10} ; E_1 + 25 p. 0/0 E_9.

Les bières qu'on avait mises à fermenter avec ces deux dernières levures furent en fermentation secondaire, après environ quinze jours, tandis que la première ne le fut seulement qu'après trois semaines. Les différences au point de vue du pouvoir optique et de l'aspect microscopique des dépôts, sont indiquées dans le tableau qui suit.

Levures	Pouvoir rotatoire avant la mise en bouteille.	Pouvoir rotatoire après la fermentation secondaire	Différence	Aspec des dépôts	Observations
E_1	25.15	22 90	2.25	*S. Cerevisiæ*	Toutes ces bières collées, après trois semaines, se clarifiaient bien.
$E_1 + E_{10}$	25.00	21.70	3.30	*S. Pastorianus.*	
$E_1 + E_9$	25.65	22.70	2.95	»	

Les conclusions suivantes peuvent être déduites de ces expériences :

(*a*). Lorsque du houblon cru, possédant un pouvoir diastasique qui lui est propre, est ajouté à de la bière au moment du boudonnage, et que la fermentation subséquente n'est pas entravée par une cause mécanique, celle-ci se montre toujours après une période plus ou moins longue, indépendante du nombre et de la nature des levures qui ont été employées pour la fermentation.

(*b*). Si la levure principale est mélangée, même avec une très petite quantité de levures provenant des dépôts de bières qui ont subi une fermentation secondaire, cette dernière se montrera toujours plus rapidement, et avec une plus grande intensité que si la bière a seulement fermenté avec la levure principale.

(*c*). L'intensité de la fermentation subséquente dépend de la nature des levures mélangées à la levure principale. Certaines de ces levures donnent naissance à des fermentations excessivement violentes, avec production de cellules très légères qui restent longtemps en suspension

dans la bière ; telles les levures E_7 et E_8. D'autres produisent une fermentation secondaire modérée ; parmi ces derniers *Saccharomyces* se trouvent quelques levures lourdes, caséeuses, que l'anhydride carbonique ne parvient à soulever qu'avec difficulté, par exemple E_5 et E_6. Ce sont habituellement ces levures qui produisent des fermentations secondaires normales, comme je l'ai dit au commencement de ce paragraphe.

Il y a quelque intérêt à faire remarquer — et il est bon de noter ce fait pour les fermentations secondaires commerciales — que les formes secondaires prédominent toujours dans les dépôts, quand bien même on n'en trouve qu'une minime proportion dans la levure-mère qui a servi à la fermentation.

Cette prédominance des cellules allongées sur les autres, se manifeste d'une manière frappante, quand une bière déjà fermentée est additionnée d'un peu de maltose et remise de nouveau à fermenter avec un mélange de levure E_1, E_2, ou E_3 et une proportion infinitésimale d'*Ellipsoidus* ou de *Pastorianus,* déjà décrits précédemment. On constate toujours, après fermentation, que les formes secondaires ont beaucoup plus augmenté que les formes *Cerevisiæ*. Ce fait, connu dans la pratique depuis longtemps, ne peut être expliqué que de deux manières. Comme première explication, on peut admettre que la bière, après avoir été débarrassée par la fermentation principale de ses matières nitrogénées assimilables, ou après avoir été additionnée d'un agent diastatique, constitue un milieu très favorable pour le développement de ces races secondaires, dont le polymorphisme se prête à ces nouvelles conditions d'existence ; comme seconde explication, j'avancerai que ce que je qualifierai de *coëfficient de reproduction* de ces races, c'est-à-dire la relation $\frac{L}{E}$ (l'opposé du pouvoir fermentatif de Pasteur) du nombre de cellules reproduites à la quantité d'extrait décomposé, est plus grande pour les levures *elliptiques* ou *Pastoriennes* de la seconde fermentation, que pour les *Sacch. Cerevisiæ* de la première fermentation.

Plusieurs auteurs ont déjà signalé cette inégale faculté reproductive des différentes races de levures. Parmi les travaux les plus récents sur cette question, je dois une mention spéciale à l'ouvrage de P. Lintner, qui rapporte que, lors d'une fermentation de 1,350 centimètres cubes d'un moût de bière houblonné, qui avait une densité de 12° Balling, il a obtenu une récolte de levure variant de 9,3 grammes à 19,5 grammes, c'est-à-dire du simple au double.

On comprendra donc que, pour préparer une levure pure composée, il y aura une grande importance à se baser sur l'étude des coëfficients de reproduction de toutes les races d'une levure-mère donnée, pour ce qui concerne les conditions de nutrition de la fermentation principale. En pratique, la récolte de la levure ne devrait pas varier sensiblement d'un brassin à un autre — en d'autres termes, la levure, à part les modifications qui peuvent résulter de sa pureté bactériologique plus ou moins grande, doit se comporter de la même façon qu'une levure-mère ordinaire qui, employée pendant de nombreuses années dans une brasserie, donne toujours les mêmes résultats pratiques dans la mesure où les conditions de la pureté de l'air et la propreté des vaisseaux de la brasserie le permettent.

Cette régularité des résultats obtenus avec certaines levures-mères commerciales, s'explique par ce fait que dans une levure-mère, les espèces qui sont douées d'une forte atténuation-limite et d'une grande énergie fermentative tendent à prédominer; cette supériorité peut être contrebalancée par un plus faible *coëfficient de reproduction.*

Si cependant on trouve une certaine levure, à côté d'une autre qui, durant toute la période de la fermentation principale, doit rester en petite quantité, comparée à la première, son énergie fermentative seule peut l'amener à rester en minorité.

Je citerai comme un exemple frappant de ce fait la levure E_8, si commune dans toutes les levures anglaises, et que l'on trouve toujours en petites quantités, parce que les premières phases de son développement pendant la fermentation, qui se passent côte à côte avec ceux des races principales, sont si lentes, que la fermentation provoquée par le *Sacch. Cerevisiæ* est souvent terminée, avant que son action se manifeste à un degré quelque peu sensible.

Si, au point de vue de la production d'une fermentation principale normale, l'étude des coëfficients de reproduction est très importante, celle des coëfficients de formation d'anhydride carbonique $\frac{CO^2}{E}$, *dans les conditions de nutrition de la fermentation subséquente,* n'est pas moins intéressante.

Dans un récent travail H. Elion (1) a reconnu que la production de l'anhydride carbonique varie suivant la race des levures, et même qu'elle peut servir à les distinguer.

Le but de ce travail ne comporte pas la préparation des levures composées, mais l'étude

(1) Dr Elion, H : « Studien über Hefe. (Etudes sur la levure. *Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde* », 1893, p. 53.

du mécanisme des fermentations subséquentes, basée sur des faits caractéristiques pratiques. Je ne m'arrêterai donc pas longuement sur les idées suggérées par les coëfficients de reproduction et de formation de l'anhydride carbonique.

Elles réclament des études spéciales, et jusqu'ici je me suis borné à me livrer seulement, dans mon laboratoire, à quelques expériences superficielles en rapport avec les races de levures qui entrent dans la constitution des levures composées que j'ai introduites dans l'industrie de la fermentation haute.

A présent, j'étudie les variations de ces relations avec le degré d'aération des liquides fermentescibles. Je communiquerai prochainement les résultats de ces expériences au Congrès international de chimie appliquée de Bruxelles, en Août prochain.

Voyons, cependant, si une levure douée d'un polymorphisme très prononcé, telle que E (dont l'énergie fermentative dans les conditions de fermentation principale est beaucoup plus faible que celle du *Sacch. Cerevisiæ* E_1) résiste mieux aux conditions de nutrition défectueuse offerts par la fermentation secondaire.

Deux flacons, contenant chacun 150 centimètres cubes d'une bière très atténuée, fermentée une année auparavant avec de la levure type Burton, furent pasteurisés après une addition de maltose, dans le rapport de 24 grammes de maltose par litre, et leur contenu fut inoculé avec 5 centimètres cubes d'un liquide complètement fermenté, d'un côté avec de la levure E_1, et d'un autre côté avec de la levure E_7. Dès que les premiers symptômes de la fermentation firent leur apparition, on préleva au moyen d'une pipette stérilisée, 10 centimètres cubes du liquide; cette prise fut faite après vingt-quatre heures, et continuée chaque jour, jusqu'à ce que la maltose eut entièrement disparu; le liquide, après addition d'une goutte d'acétate basique de plomb et filtration, fut soumis à un essai polarimétrique.

Les résultats furent les suivants :

Les lectures furent faites avec un tube de 100 millimètres, comme ceux du polarimètre de Schmidt et Haensch. Température de la fermentation = 20° C.

Pouvoir rotatoire de la bière originale = 12.1 divisions.

— — — (après addition de maltose) = 21,5 divisions.

Cette bière contenait 5 0/0 d'alcool en volume.

Pouvoir rotatoire, après :

	3 jours	4 jours	5 jours	6 jours.
Levure E_1	15.1	14.9	13.7	12.1
— E_7	14.5	13.6	13.0	12.1

L'expérience est concluante, et rend tout commentaire superflu.

Bières sans addition de houblon sec après le bondonnage.

J'arrive maintenant à la partie la plus ardue de ce travail : l'étude des fermentations subséquentes, (fermentation secondaire et refermentation), qui se produisent dans les bières qui n'ont pas reçu une addition de houblon sec au moment du bondonnage.

Parmi ces dernières, on compte un grand nombre de bières courantes du Royaume-Uni, et presque toutes les bières à fermentation haute brassées en Belgique, en France, et en Hollande.

Comme je l'ai déjà dit, et comme l'indique le titre de ce travail, je n'ai pris en considération que la question de la fermentation subséquente et je n'ai examiné la composition de la levure qu'à ce point de vue.

Ce serait une grave erreur de croire que les levures employées depuis un temps immémorial pour la fermentation haute, ne sont composées d'un grand nombre de races, que pour la seule raison qu'elles doivent provoquer une fermentation après le bondonnage.

Plusieurs races contenues dans les levures-mères commerciales, parfois même en très petite quantité, n'ont rien à faire dans la fermentation subséquente, et elles ont une raison complètement différente pour exister. Certaines races donnent aux bières faites avec des levures-mères dans lesquelles on les trouve, un arome et un bouquet caractéristique, *sui generis*, que l'on peut toujours discerner. Comme exemple, je citerai la levure E_8, qui, même lorsqu'elle ne se trouve qu'en une proportion excessivement minime dans la levure-mère, communique à la bière un goût et une odeur si caractéristiques, que ceux-ci suffisent fréquemment pour faire reconnaître cette levure. Souvent, d'autres races employées en proportions minimes, facilitent le dégorgement des levures. Ainsi un mélange de levure B_1 et d'une petite quantité de levure B_4, donne une production superficielle beaucoup plus grande que la levure B_1 lorsqu'elle est employée seule.

C'est que les levures caséeuses (B_1 par exemple), comme je les ai nommées, possè-

dent généralement d'excellentes propriétés de clarification, mais elles dégorgent difficilement à cause de leur poids.

Les levures « poussiéreuses » ou pulvérulentes, au contraire, (B_4 par exemple), se séparent avec difficulté de la bière, mais elles donnent une production très grande de levure de surface.

C'est en combinant ces propriétés que je suis parvenu à combiner un système de levures qui, tout en ayant de bonnes propriétés d'une parfaite clarification, donne une récolte normale de levure de surface. Il n'est pas nécessaire de dire que certaines races jouent dans un levain un rôle multiple ; tel est le cas, par exemple, pour la levure B_3, qui produit une bonne clarification de la bière, et joue également un rôle très important dans la fermentation subséquente.

J'ai observé aussi que certaines races amènent la disparition complète du tannin dans les moûts, tandis que d'autres n'ont aucune action sur cet acide, et facilitent conséquemment les opérations de la clarification. C'est ainsi qu'il est bon de noter qu'il arrive parfois, lorsqu'on clarifie des bières au moyen de l'acétate basique de plomb, avant de les soumettre au polarimètre, que la goutte de sel de plomb introduite dans la bière, tombe au fond du liquide en une masse compacte, exactement de la même façon que si on l'avait laissé tomber dans une solution de tannin ou dans un moût de bière houblonnée ; dans d'autres cas, au contraire, la goutte, en tombant dans la bière, est immédiatement divisée en passant à travers le liquide, et forme un précipité floconneux dans toute la masse.

Ces caractères, de même que le coefficient de reproduction, la production de CO^2, l'énergie fermentative et l'atténuation-limite, doivent être pris en considération pour la préparation de levures pures composées pour les besoins de l'industrie.

Tous ces criteriums présentent ces avantages, qu'ils nous permettent de connaître immédiatement la manière dont les levures étudiées, agiront en présence des moûts en brasserie. Journellement, je constate que la composition du moût joue un rôle important dans les succès obtenus par l'emploi de levures pures, pour la transformation du moût en bière. Dans aucun pays, on n'a rencontré autant de difficultés pour faire adopter le système de Hansen, pur et simple ou modifié, qu'en Belgique, et cela parce que les prix des bières y sont très bas et que, par conséquent, les matières premières employées y sont souvent de qualité médiocre.

Les appareils pour produire des levures pures, doivent faire l'objet d'une surveillance constante ; par suite de l'obligation de répéter les cultures avec du moût renfermant peu de matières nutritives, le ferment subit une véritable détérioration, indépendante, toutefois, de toute intrusion d'organisme étranger. Je suis complètement convaincu sur ce point, et mon opinion est basée sur l'état que présentait une levure, après un certain nombre de cultures dans l'appareil de Hansen, et sur des expériences de laboratoire consistant en des cultures de levures prolongées pendant un temps assez long sous des conditions nutritives incomplètes, comme cela se passe en pratique dans beaucoup de brasseries belges.

J'aurai l'occasion, plus tard, de revenir sur ces phénomènes de détérioration, par lesquels des levures, même lorsqu'elles étaient constituées par une seule et unique race, m'ont donné, pendant un certain nombre de générations, des résultats pratiques différents de ceux qu'elles avaient donnés dans le principe. Hansen dit, dans un de ses ouvrages (1) : « De même que tous les organismes, les races de levures sont naturellement sujettes à des variations. Mais aussi longtemps qu'elles sont exposées aux influences d'une même brasserie, elles ne subissent, comme je l'ai déjà fait remarquer, que de légères variations d'une nature transitoire. Considérées au point de vue biologique, ces variations sont tout à fait insignifiantes, quoique le fait se présente aux yeux du brasseur praticien sous un autre jour. En fait, ces transformations peuvent se montrer sous une forme désagréable, et être cause fréquemment de perturbations considérables ».

Je puis dire qu'en Belgique, où l'on fait usage de malts très différents de ceux de Carlsberg, ces variations sont très fréquentes, et constituent une des plus grandes difficultés que j'aie rencontrées dans l'application simple ou modifiée du système Hansen.

Ces considérations sur la symbiose et les détériorations des *Saccharomyces* ayant été bien expliquées, nous allons nous occuper d'obtenir des fermentations subséquentes purement expérimentales.

1° L'emploi exclusif de certaines levures du type Saaz-Frohberg peut donner naissance à des fermentations subséquentes. Mais cette fermentation secondaire doit être considérée comme la continuation de la fermentation primaire.

---

(1) E. Chr. Hansen : Nouvelles recherches sur les maladies provoquées dans la bière par des ferments alcooliques (2 m. mémoire.) *Résumé du compte-rendu des travaux du laboratoire de Carlsberg*, III vol., 2 liv., Copenhague, 1892.

Nous avons vu que ce sont là des levures qui fermentent rapidement la maltose libre, mais décomposent seulement avec lenteur les hydrates de carbone capables d'être décomposés par les levures du type Frohberg.

La levure B_3 est une levure de ce genre. Il en est de même des levures principales que j'ai rencontrées dans la province de Liège, dont les bières, au moment du soutirage, sont très légèrement atténuées.

Expériences effectuées. — Je mis en train quelques fermentations industrielles avec de la levure B_3. La décomposition du sucre s'opéra lentement, et quand tout signe extérieur de fermentation eut disparu, la bière n'était que légèrement atténuée. La fermentation reprit après le soutirage, et elle se prolongea jusqu'à ce que l'atténuation correspondît à celle que produisent les levures du type « Frohberg ». Malheureusement, cette fermentation subséquente fut trop vigoureuse, et elle fut accompagnée *d'une trop forte reproduction de levure, pour pouvoir être considérée comme une fermentation secondaire normale.* Ces genres de levures ne peuvent être employées dans le commerce. En outre, on ne les trouve jamais seules dans les levures mères employées pour la fermentation haute, pas plus qu'on ne trouve des levures-mères ou de réserve, entièrement composées d'espèce du type Saaz.

Toutes les levures hautes belges que j'ai analysées, renferment des cellules de levure B_3; la levure de la province de Liège, qui donne lieu à des atténuations légères, contient des levures du type Saaz-Frohberg, en quantité prédominante.

J'ai trouvé également dans plusieurs levures anglaises (Burton ; Edimbourg, Leeds) *des variétés du type Saaz*, toujours en symbiosis avec des levures de type supérieur.

Les autres moyens pour obtenir des fermentations subséquentes sont corrollaires des deux principes ci-après, très faciles à établir :

(a) *L'atténuation-limite d'un mélange de levures est celle qui correspond à l'atténuation-limite du type de levure le plus élevé du système.*

(b) *La présence dans une levure ou dans un système de levures, d'espèces à faible énergie fermentescible, retarde la marche de la fermentation correspondant à cette levure, ou à ce système de levures.*

Conséquemment, en vertu du premier de ces principes, l'atténuation-limite fournie par un mélange de levure de Saaz et de levure de Frohberg, est la même que celle que donne la levure Frohberg.

Le second principe nous enseigne, que si on mélange les levures E_1 ou E_2 avec un peu de levure E_7 ou E_8, ou que, si l'on ajoute à la levure B_1 un peu de levure B_3, la fermentation se fera beaucoup plus lentement.

Les procédés de fermentations ultérieures qu'on déduit comme corollaires de ces lois, constituent pour le moment une confirmation expérimentale de celles-ci.

2° Chaque système ou assemblage de levures, formé par une ou plusieurs races d'un type similaire, et par de très petites quantités d'un type supérieur, peut donner lieu à une *arrière-fermentation.* La levure du type supérieur ne doit être ajoutée qu'en quantités telles, qu'elle ne puisse influencer que très légèrement la fermentation provoquée par les levures principales. Dans ce cas, l'atténuation que l'on obtient après le bondonnage est sensiblement la même que celle que l'on aurait obtenue, si pour la fermentation on n'avait fait usage que de la levure prépondérante.

En outre, l'atténuation après le soutirage tend à se rapprocher de celle qui correspond à la levure du type du système, la fermentation subséquente s'établit avec une énergie d'autant plus grande, que la différence est plus considérable entre l'atténuation-limite du système, et celle qui est obtenue au moment du bondonnage.

Expérience 1. — Deux échantillons du même mout furent mis à fermenter, l'un avec de la levure E_2, l'autre avec de la levure E_2 additionnée de traces de levure E_8. Après fermentation, les deux bières furent décantées dans des flacons stérilisés, hermétiquement fermés, et placés dans le thermostat à une température de 30° C. Après huit jours, leur pouvoir rotatoire fut comparé avec celui que l'on avait constaté à l'époque de leur mise en flacon.

Levures	Pouvoir rotatoire original	Pouvoir rotatoire après la fermentation	Diminution du pouvoir rotatoire	Observations
E_2	19.4	19.3	0.1	Plate.
$E_2 + E_8$	19.0	15.7	3.3	Dans de bonnes conditions.

Expérience 2. — On procéda comme précédemment, mais avec les systèmes de levure E_2 et $E_2 + E_8$.

Levures	Pouvoir rotatoire avant la fermentation	Pouvoir rotatoire après la fermentation	Diminution du pouvoir rotatoire	Observations
E_2	19.4	19.3	0.1	Plate.
$E_2 + E_8$	19.2	16.2	3.0	Dans de bonnes conditions.

Comme levure-mère pure, préparée de cette manière, je puis faire mention d'une levure pure employée avec plein succès pendant plusieurs mois dans une brasserie de la province de Liège.

Ce ferment contient, comme levure prédominante, de la levure du type Saaz-Frohberg, et comme levure secondaire une très petite quantité de levure du type Frohberg-Burton. Les bons résultats qu'on a obtenus dans cet établissement, en adoptant cette levure-mère, peuvent être considérés comme la confirmation pratique du principe qui a guidé sa préparation.

Je puis également citer, comme autres preuves, certains types de levures pures que j'ai introduits industriellement dans des brasseries anglaises; ils présentent cette différence, que les levures prépondérantes appartiennent au type Frohberg-Burton, et les levures secondaires à un type supérieur, qui a une atténuation-limite très élevée.

L'expérience m'a démontré que les levures secondaires ne doivent constituer qu'une infime minorité, par rapport à la levure principale, et cela spécialement lorsque leur énergie fermentative est assez énergique, ou même égale à celle de la levure principale. Dans des expériences, dans lesquelles au début de la fermentation les premières races constituaient 25 pour cent de la totalité de la levure, celles-ci n'ont pas provoqué la moindre fermentation subséquente. Ceci provient de ce que, dans ce cas, elles provoquent un travail trop rapide pendant la fermentation principale, et de ce que l'atténuation obtenue au moment du bondonnage, se rapproche trop de celle qui correspond à l'atténuation-limite du système de levure employé. Les expériences suivantes, prises dans un grand nombre d'autres, constituent la démonstration de cette assertion.

Expérience I. — Un même moût stérilisé fut mis à fermenter, d'un côté avec de la levure E_1, et d'un autre côté avec la même levure, additionnée de 25 pour cent de levure E_{10}. Après fermentation, les bières obtenues furent décantées dans des flacons hermétiquement fermés, et ceux-ci furent placés sur le thermostat. Après quinze jours, leur pouvoir rotatoire fut comparé à celui qu'elles avaient avant la fermentation.

Levures	Pouvoir rotatoire avant la fermentation	Pouvoir rotatoire après la fermentation	Différence	Observations
E_1	25.85	24.7	1.15	Bières plates.
$E_1 + E_{10}$	25.00	24.4	0.6	

Expérience II. — On procéda comme pour l'expérience précédente, mais on se servit des levures B_1 et B_1 additionnées de 25 p. 0/0 de B_5.

On obtint les résultats suivants :

Levures	Pouvoir rotatoire avant la fermentation	Pouvoir rotatoire après la fermentation	Différence	Observations.
B_1	25.9	25.4	0.5	Bières plates.
$B_1 + B_5$	25.0	24.8	0.2	

3° Une autre méthode pour obtenir une fermentation subséquente, consiste dans le ralentissement de la marche d'une fermentation provoquée par une levure ou par un système de levures principales, par l'introduction dans la levure de provision, d'une grande quantité de levure à action lente. Cette dernière agit de la manière indiquée dans le second principe mentionné plus haut; elle empêche que la bière n'atteigne, au moment du soutirage, l'atténuation correspondante à celle des levures principales. La fermentation subséquente est alors produite, en vertu de la différence qui existe entre l'atténuation au moment du soutirage, et celle qui correspond à l'atténuation-limite du système de levures mis en œuvre.

Expérience. — Le même moût fut mis à fermenter, d'une part avec de la levure B_1 et d'autre part avec de la levure B_1 additionnée de 50 p. 0/0 de levure B_3. Lorsque tout signe extérieur de fermentation eut disparu, les bières obtenues furent décantées, mises en flacons et

placées dans l'incubateur à une température de 30° C. Ces bières furent examinées au bout de quinze jours; l'examen fournit les résultats ci-après :

Levures	Pouvoir rotatoire avant la fermentation	Pouvoir rotatoire après la fermentation	Différence	Observations
B_1	25.0	24.8	0.2	Plate.
$B_1 + B_3$	28.0	24.7	3.3	Bière en condition.

Une levure composée pure, employée en ce moment, en Belgique, avec un plein succès, et préparée d'après cette donnée, constitue une vérification expérimentale de ce que je viens d'avancer ci-dessus.

J'ai également des raisons pour croire, quoique je n'aie pas encore suffisamment étudié cette question, que certaines *Torula* qui jouissent d'une action fermentescible très légère et des *Mycoderma cerevisiæ* que l'on rencontre toujours dans la plupart des levains commerciaux, doivent agir de la même façon.

Bref, la fermentation subséquente naturelle provoquée dans une bière, a toujours lieu en vertu de la différence qui existe entre l'atténuation, au moment du soutirage, et celle qui correspond à l'atténuation-limite du système de levures dont il a été fait usage.

Cette différence peut être rendue sensible, comme nous venons de le voir, soit en s'efforçant de diminuer l'atténuation, au moment du soutirage, par l'emploi de levures à action lente, soit en essayant d'obtenir un levain avec une atténuation limite très forte, par l'introduction d'une petite quantité d'une levure d'un type supérieur.

Il résulte immédiatement de là, et l'expérience l'a prouvé depuis longtemps, que la composition du moût doit nécessairement aussi jouer un *rôle* important dans ces phénomènes.

Le travail dans la cuve-matière et la nature du malt, doivent donner une plus ou moins grande quantité de substances encore fermentescibles après la mise en tonne, et dont la disparition sépare encore la bière de l'atténuation-limite correspondant aux systèmes de levures qui ont servi à la fermentation.

La production de beaucoup d'amyloïnes inférieures (pour atteindre une fermentation subséquente rapide) fournit dans plusieurs cas un milieu très convenable, pour les petites quantités des levures des types supérieurs, contenues dans la bière, au moment du bondonnage. De la même façon, le fait d'obtenir des fermentations secondaires lentes par la production d'amyloïnes riches en dextrine, doit trouver son explication dans ce fait, qu'en agissant ainsi, les levures seules des types tout à fait supérieurs parviennent à se développer ; leur développement se pratique très lentement, par rapport à la petite proportion de ces levures au moment du soutirage et de la difficulté de la destruction de ces hydrates de carbone complexes.

VI. — Sur l'immunité, pour ce qui concerne les levures sauvages, des bières fermentées avec certains mélanges symbiotiques de saccharomyces.

Les phénomènes de « refermentation » et de fermentation secondaire normale sont, comme nous l'avons déjà vu, gouvernés dans la plupart des cas, par les mêmes causes. Elles diffèrent seulement suivant le naturel des levures qui se trouvent dans les levures-mères. Si certaines de celles-ci causent des perturbations dans la fabrication de la bière, le terme de « levures sauvages » introduit dans la science par Hansen, peut lui être appliqué. Plusieurs de ces levures sauvages existent dans l'air ou dans les levures-mères employées journellement pour faire fermenter les moûts. Dans mes expériences avec certaines levures pures, de race unique, un phénomène curieux attira mon attention.

Un jour, une levure pure de race unique fut mise à fermenter dans une cuve à fermentation à côté d'une autre cuve dans laquelle le même moût avait été mis à fermenter avec la levure composée dont la levure à race unique avait été isolée. L'atmosphère de la chambre à fermentation avait été exposé à un courant d'air continuel qui charriait des légions de ferments sauvages, comme j'ai pu m'en assurer par une analyse directe. Après soutirage et mise en tonne, les bières qui avaient été préparées avec de la levure ordinaire, se comportèrent d'une manière normale, tandis que celles qui avaient été fermentées avec de la levure pure de race unique, après être restées plates pendant quinze jours, commencèrent à refermenter avec une énergie intense et production d'un nombre considérables de cellules différentes du *Sacch. Cerevisiæ* qui avait été employé pour leur fermentation. L'atténuation, au moment du soutirage, pour la bière fermentée avec la levure pure, était un peu plus élevée que celle de l'autre bière; après la maladie, l'atténuation des deux bières était identique. Le même fait fut observé dans une autre brasserie, mais l'infection y avait été causée par les tonneaux.

Les différences dans la marche de la fermentation subséquente ne pouvaient être dues qu'à la différence de composition des levures employées pour la fermentation.

Il devait y avoir dans la levure ordinaire certaines races qui accomplissaient pendant la fermentation principale une partie du travail exécuté par les levures sauvages pendant la fermentation subséquente. Pour justifier cette hypothèse, j'ai choisi des dépôts de bières de fermentation secondaire normale, presque indemne de microbes, et je les mélangés avec de la levure de race unique primitivement pure, dans la proportion de 1 à 25 de levure principale. Je procédai alors à deux fermentations parallèles avec le même moût ; pour l'une, je fis usage de levure pure légèrement infectée ; pour l'autre, de la levure pure de race unique à laquelle j'avais ajouté une grande proportion de levure de fond.

L'examen microscopique de cette dernière levure laissait certes beaucoup à désirer : les levures allongées que l'on y constatait étaient suffisantes pour effrayer un observateur inexpérimenté. Mais, après la fermentation, ces formes sauvages étaient à peine visibles dans la levure qu'on avait obtenue ; ce résultat est dû au polymorphisme sur lequel j'ai déjà précédemment appelé votre attention. En outre, l'atténuation fut normale, et même plus basse que celle de la bière fermentée avec de la levure de race unique primitivement pure qui n'avait été que légèrement infectée. Cette dernière avait subi une mauvaise fermentation secondaire dans le fût (refermentation), tandis que la première ne s'était que très peu chargée d'anhydride carbonique, après le bondonnage.

Ne peut-on pas affirmer, après cette expérience, que la conclusion émise concernant la présence, dans certaines levures composées, de quelques *Saccharomyces* qui neutralisent l'effet produit par des levures étrangères, ait sa raison d'être ?

Ne doit on pas, par conséquent, avoir pour but, dans la préparation des levures composées pures pour la fermentation haute, d'obtenir non seulement une levure exempte de ferments de maladies, capable d'un bon travail avec des qualités intrinsèques inhérentes à sa pureté, et agissant comme une bonne levure ordinaire, mais il faut aussi s'efforcer de préparer une levure possédant une certaine immunité pour ce qui concerne le nombre de *Saccharomyces* étrangers que le brasseur introduit journellement dans ses moûts, et qui proviennent soit de l'air, soit des vaisseaux de brasserie mis en œuvre ? Est-ce qu'une levure qui n'a que son caractère de race unique pour inspirer de la confiance peut agir avec impunité sous les conditions très peu aseptiques dans lesquelles se font actuellement le refroidissement, la fermentation et la conservation d'un liquide aussi altérable que la bière ?

Je ne le pense pas, et les nouvelles considérations que j'ai présentées précédemment dans le cours de ce travail le prouvent suffisamment.

Mais ce n'est pas tout. Plusieurs bières possèdent également une immunité qui les protège contre les bactéries, comme le prouve l'expérience ci-après ;

Expérience effectuée. — Dix-sept échantillons de levures hautes fraîches de diverses provenances (Burton, Brighton, Salford, Edimbourg, Gloester, Leeds, Birmingham, Londres, Bruxelles, Louvain, Liège, Mons, Gand, Lille, Armentières, Rotterdam et Bréda) furent divisés, chacun en deux parties égales.

Une des parties de chaque série fut infectée avec une même quantité d'une culture fraîche de *Bacillus viscosus* n° 1 ; l'autre avec un égal volume de moût contaminé avec du *Saccharobacillus Pastorianus*.

Trente-quatre échantillons d'un même moût furent mis à fermenter avec ces deux séries de levures infectées ; (1) les bières, obtenues après la fermentation, furent mises en bouteilles ; celles-ci furent fermées hermétiquement et abandonnées à la température ordinaire.

De ces 34 échantillons de bières, 13 devinrent malades (5 devinrent visqueuses, filantes, et 8 « tournèrent ») ; les autres restèrent réfractaires à toute altération pendant trois mois ; au bout de ce temps, l'expérience fut abandonnée.

Plusieurs bières possèdent, par conséquent, une immunité naturelle qui les protège contre les *levures sauvages et les bactéries*, et qu'elles doivent à la levure qui a été employée pour leur fabrication ; la composition du moût les protège parfois également contre les bactéries parasites Il m'est déja arrivé de ne pouvoir communiquer à certains moûts la « maladie de la tourne » ou la viscosité, avec des cellules de *Saccharobacillus Pastorianus* ou de *Bacillus viscosus*, tandis que la même semence faisait « tourner » et rendait rapidement visqueux d'autres moûts.

Essayer d'expliquer ces faits aujourd'hui, ce serait s'aventurer dans l'inconnu. Je n'ai garde d'essayer de le faire.

Ces questions d'immunité ouvrent cependant un nouvel horizon plein de promesses pour ceux qui s'occupent de chimie biologique ; l'industrie si importante de la fabrication de la bière.

(*A suivre*).

---

(1). 500 centim. cubes de moût à 14 Balling ; 4 grammes de levure en pâte, infectée avec 0.5cc. de culture microbienne. Fermentation dans des bouteilles à la température ordinaire.

LES APPLICATIONS DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES INDUSTRIES CHIMIQUES

La fabrication du chlorate de potasse

Par M. Désiré Korda
Ingénieur-électricien de la Cie de Fives-Lille, à Paris.

Nous voici loin de l'époque où Davy faisait, pour la première fois, l'électrolyse de la solution de sulfate de potasse. La fabrication des produits chimiques se transforme petit à petit, et la métallurgie s'est déjà longtemps faite à l'idée que le courant électrique est un puissant auxiliaire et que, tout en étant encore d'un prix de revient relativement élevé, excepté là où l'on dispose de forces hydrauliques considérables et faciles à utiliser, il est appelé à remplacer bien des manipulations. Même les sucriers cherchent déjà à en tirer profit, et il paraît que les jus électrolysés sont plus faciles à traiter, et donnent un meilleur rendement que ceux qui n'ont pas été soumis à l'action purifiante du courant électrique. Enfin, on dit beaucoup de bien et que, comme de toute chose nouvelle, un peu de mal aussi, de l'application de l'électrolyse à l'hygiène publique.

Quoi qu'il en soit, il est incontestable que la préparation de certains produits chimiques l'électrolyse est déjà sortie de la période d'essai, et constitue aujourd'hui autant de voies nouvelles pour l'industrie. Il existe actuellement surtout un produit pour lequel les « électrochimistes » ont réussi à obtenir des résultats pratiques complètement établis, c'est le chlorate de potasse.

Quand nous parlons de résultats pratiques, il faut s'entendre tout d'abord sur le prix de revient, le grand criterium de toutes les méthodes de fabrication. Or, sous ce rapport, la méthode chimique ordinaire, qui exige environ 25 kilog. de charbon pour la fabrication de 1 kilog. de chlorate de potasse, ne se trouve pas dans des conditions mauvaises, tant que l'électricité est produite par des machines à vapeur, vu qu'il faut compter pour la même quantité de chlorate environ 20 chevaux par heure, représentant, même avec de très bonnes machines, une consommation de 30 à 40 kilog. de charbon. Seulement, il n'en est plus de même avec l'utilisation des forces hydrauliques.

En général, comme le dit très bien M. Lunge, le savant professeur de l'Ecole Polytechnique de Zurich, un de ceux qui ont une foi inébranlable dans l'avenir de l'électrochimie, il est un fait certain, c'est que les pays qui possèdent des forces hydrauliques puissantes et à bon marché, à proximité des centres industriels, sont placés dans des conditions avantageuses pour exploiter tous les procédés électrolytiques. Ce sont, en premier lieu, les Etats-Unis qui remplissent le mieux ces conditions ; aussi semble-t-il inévitable qu'ils deviennent un jour le principal centre des industries électrochimiques. En Europe, ce sont la Suisse et le Midi de la France qui semblent le plus favorisés sous ce rapport. Aussi, voyons-nous la plupart des applications industrielles de l'électrolyse se développer dans les vallées des Alpes.

C'est aussi le cas pour la préparation électrique du chlorate de potasse, et nous voulons justement retracer dans ces lignes une description succincte de l'usine que la Société d'Electrochimie de Paris et de Lausanne a construite à Vallorbes (Suisse), tout près de Pontarlier, pour une fabrication à grand débit.

Cette usine marche depuis le mois de juin 1890, et sa production journalière, qui dépassait dès le début la tonne de chlorate raffiné, correspondant environ à une force de 1000 chevaux, s'accroît journellement. Les chutes de l'Orbe qu'elle utilise, et qui ont une hauteur de 70 mètres, mettent plus de 3.000 chevaux à sa disposition. Cette puissance est, du reste, aujourd'hui déjà intégralement mise au service de l'usine qui, par là, est devenue une des plus grandes usines hydrauliques de l'Europe.

Depuis, une deuxième usine s'est élevée aussi du côté français, à Saint-Jean-de-Maurienne, en Savoie, où la fabrication se fait par les mêmes procédés, de même qu'en Suède, à Mansbo, où l'on utilise ce produit, surtout à la fabrication des allumettes.

Si l'on considère que toute la fabrication en Europe ne dépasse pas 8.000 tonnes par an, dont 5.000 sont produites par les usines de produits chimiques du Syndicat des fabricants anglais, et que l'usine de Vallorbes, malgré la quantité relativement faible de sa production, est à même de soutenir la lutte victorieusement, on voit combien l'utilisation des forces hydrauliques naturelles peut rendre économiques certaines industries chimiques.

Mais, même en laissant de côté les facilités qu'offrent pour la production de l'électricité les chutes d'eaux, il y a encore une autre raison, également avantageuse, qui milite en faveur de la fabrication par l'electrolyse. En effet, la préparation électrolytique du chlorate de potasse n'exige qu'une seule matière première, le chlorure de potassium, et ne laisse aucun résidu à traiter ; tandis qu'avec la fabrication par voie chimique ordinaire, il faut successivement transformer le sel ordinaire en acide chlorhydrique, l'acide chlorhydrique en chlore, le

chlore en chlorure de chaux, le chlorure de chaux en chlorate, en ayant besoin des matières premières suivantes : le sel, l'acide sulfurique, le bioxyde de manganèse, la chaux, le chlorure de potassium — et ensuite le souci du traitement des produits intermédiaires.

En outre, cette fabrication chimique exige de la chaleur ; elle n'est donc possible qu'avec la houille à bon marché, tandis que les fabrications électrolytiques peuvent emprunter leur énergie aux forces hydrauliques naturelles, et sont, par conséquent, possibles même dans des pays dépourvus de chaleur, comme l'est justement la Suisse.

Avant de donner une description sommaire des installations hydrauliques et électriques qu'a nécessitées l'usine de Vallorbes, disons quelques mots des procédés de MM. Gall et de Montlaur, qui servent de base à la fabrication. Le brevet de ces auteurs remonte à l'année 1887. A l'Exposition de 1889, ils ont déjà exposé des échantillons de leurs produits préparés à la petite usine d'essai de Villers-sur-Hermès (Oise).

Leur procédé s'appuie aux recherches antérieures de M. Kolbe qui, le premier, est parvenu à transformer par le courant électrique une solution concentrée de chlorure de potassium en chlorate, et même en perchlorate. La fabrication se fait de la manière suivante :

La décomposition de la dissolution concentrée de chlorure de potassium est faite dans une cuve à diaphragme. Ce dernier est nécessaire, à cause de la formation d'hydrogène qui pourrait exercer une action réductrice sur l'acide chlorique formé à l'anode. La réaction des produits de l'électrolyse qui doit donner naissance au chlorate est obtenue par une circulation régulière du liquide, du compartiment négatif au compartiment positif. On peut, au début de l'opération, mettre de la potasse dans le compartiment positif. La solution électrolysée est chauffée de 45° à 55°C, de manière à transformer en chlorate les hypochlorites qui pourraient se former.

La cathode est en fer ou en nickel, et l'anode en platine ou un alliage de ce métal contenant dix pour cent d'iridium. Le courant employé est calculé de façon à faire passer cinquante ampères par décimètre carré d'électrode.

Le chlorate de potasse ainsi formé se dépose dans la liqueur, vu qu'il est très peu soluble, et cristallise dès qu'il a pris naissance. On peut l'en extraire au moyen de cuillères en fonte émaillée.

L'installation hydro-électrique établie à Vallorbes pour réaliser cette fabrication, fait beaucoup d'honneur, aussi bien aux constructeurs qu'à M. Boucher, l'ingénieur qui en a établi les projets et dirigé l'exécution. Les turbines sortent des ateliers de MM. J. Rieter et C°, de Winterthur. Elles sont directement accouplées à des dynamos Thury marchant à 150 volts de tension aux bornes. Il y a en a dix de 160 chevaux chacune, faisant 350 tours par minute. Ces turbines ont un mètre de diamètre. Ces dix groupes électrogènes forment la partie ancienne de l'usine électrique, tandis que, depuis le commencement de l'année 1892, on a ajouté deux turbines de 700 chevaux chacune, actionnant directement des dynamos unipolaires de la même puissance, du système Thury, composées chacune de plusieurs dynamos en série, pour donner la tension de 150 volts prévue, à cause de la distance de 300 mètres qui sépare la station génératrice de l'usine chimique, où se trouvent les cuves électrolytiques.

Ces dernières turbines sont à axe vertical et à introduction intérieure totale, tandis que les anciennes de 160 chevaux sont à axe horizontal avec introduction intérieure et bilatérale, et sont portées en *porte à faux*, à l'extrémité de l'arbre de chaque dynamo. Les turbines de 700 chevaux marchant plus vite que les autres, ont, malgré la puissance quadruple, un diamètre plus petit que celles-là.

Deux câbles de 1450 m² de section conduisent le courant à l'usine chimique qui se trouve au-dessus de la station génératrice, à une hauteur de 70 mètres. Des poteaux espacés de 10 mètres les uns des autres soutiennent ces câbles, et permettent de les tendre suffisamment, malgré leur gros diamètre.

Une particularité de cette usine hydraulique est l'absence complète de régulateur. En effet, ce sont les bains électrolytiques qui se chargent de ce service. Il n'y a d'autres appareils sur les turbines qu'une vanne à papillon sur chacune d'elles, afin de permettre un arrêt rapide, quand c'est nécessaire. Du reste, les arrêts ne sont pas fréquents, et les dynamos doivent tourner des mois continuellement sans aucune interruption.

Pour terminer, nous voulons encore mentionner que cette installation d'un intérêt, on pourrait dire, historique, car c'est la première grande installation d'électrolyse pour les sels, est en même temps une de celles qui ont coûté le moins. En effet, on peut estimer que les frais totaux de premier établissement n'ont pas atteint 200 francs par cheval, ce qui fait par conséquent 600,000 francs pour une puissance de 3,000 chevaux. Les dépenses pour la partie électrique y figurent pour 100 francs par cheval-dynamo.

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES

Par **MM. L. L. de Koninck,** professeur ordinaire
et **Ed. Nihoul,** assistant à l'Université de Liège.

Les moyens proposés pour le dosage d'une matière déterminée, sont en général d'autant plus nombreux qu'ils sont moins satisfaisants ; la chose s'explique aisément. S'il faut en juger à ce point de vue, les méthodes pour le dosage du soufre dans les matières organiques laisseraient beaucoup à désirer. Pendant longtemps, en effet, il en a été ainsi.

Quand nous parlons de méthodes, nous ne nous exprimons pas très exactement ; en effet, il n'y a et il ne peut guère y avoir qu'une seule *méthode* pour le dosage en question : c'est celle qui consiste à transformer par une oxydation plus ou moins énergique, le soufre en acide sulfurique ou en sulfate, que l'on dose ensuite par précipitation au moyen de chlorure barytique, soit directement, par pesée du sulfate précipité, soit par d'autres moyens moins simples et moins sûrs, et, par suite, peu employés, par des titrages, notamment.

En somme, les différences des méthodes de dosage du soufre dans les matières susdites, se résument dans les divers *procédés* mis en œuvre pour produire l'oxydation du soufre. Ces procédés peuvent être groupés en deux catégories : les procédés par voie humide, et les procédés par voie sèche.

Parmi les premiers, le seul qui soit d'une application générale est le procédé classique de *Carius ;* on en connaît le principal inconvénient : pour les matières difficilement oxydables, il est nécessaire d'opérer à haute température, et trop fréquemment, le tube scellé dans lequel s'effectue l'oxydation par l'acide nitrique fait explosion.

Parmi les procédés par voie sèche, les plus connus sont celui de *Kolbe,* (1) et ses différentes modifications, qui consistent à chauffer la substance dans un tube fermé à une extrémité, avec du carbonate sodique anhydre, mélangé de chlorate potassique, ou d'un autre composé oxydant (nitrate, chromate, etc.)

Le principal inconvénient des procédés de l'espèce réside dans la fusibilité du mélange, fusibilité d'où résultent, d'une part, un contact peu intime entre les réactifs, et les produits gazeux résultant de la décomposition de la matière à analyser ; d'autre part, l'attaque du verre, la formation de silicate alcalin et, par conséquent, la nécessité d'éliminer la silice de la solution contenant le sulfate, avant de procéder à la précipitation par le chlorure barytique. Pour éviter ces inconvénients, *G. Brügelmann* (2) a remplacé le carbonate sodique par la chaux, et les composés oxydants par un courant d'oxygène.

Nous n'insisterons pas sur les détails du procédé qui paraît, dans bien des cas, ne rien laisser à désirer.

Nous ne citerons que pour mémoire un procédé beaucoup plus récent, dû au docteur *R. Holand* (3), dont l'auteur paraît avoir ignoré les travaux de Brügelmann (4), procédé consistant essentiellement à remplacer, dans celui de *Kolbe*, le carbonate sodique fusible, par le carbonate barytique. Les inconvénients de l'emploi de ce réactif sautent aux yeux (5) ; l'auteur ne donne aucun résultat d'analyse à l'appui de ses propositions.

Nous n'avons pas la prétention de présenter le procédé que nous allons exposer, procédé dont les premiers essais remontent à deux ans, comme quelque chose d'absolument neuf ; il nous a évidemment été inspiré par les travaux de nos prédécesseurs, de *Kolbe* et de *Brügelmann* notamment ; nous ne croyons pas davantage qu'il soit destiné à remplacer partout et toujours les procédés connus ; mais nous pensons que, par son extrême simplicité d'exécution, il est appelé à trouver de fréquentes applications, et à rendre souvent service.

Lorsque *Will* et *Varrentrapp* ont imaginé d'appliquer au dosage de l'azote dans les matières organiques, l'action des hydrates alcalins à haute température, ils ont dû avoir à lutter, d'abord contre la difficulté résultant de l'extrême fusibilité du réactif et de son action sur le verre ; ils ont ingénieusement tourné cette difficulté, en fournissant à la soude une sorte de squelette fixe, en y incorporant de la chaux ; de là, le réactif mixte connu sous le nom de *chaux sodée.*

Partant de la même idée, nous avons songé d'abord à employer, pour l'oxydation des matières sulfurées, un mélange de chaux et de nitrate potassique ; mais, du moment que nous employions des composés autres que des composés alcalins, il n'y avait pas de raison pour préférer le nitrate potassique à un autre nitrate, et nous avons donné la préférence au nitrate

(1) Rappelons, à ce sujet, que MM. Berthelot, André et Matignon ont préconisé l'emploi de la méthode calorimétrique. Ils font brûler dans la bombe la matière sulfurée, au moyen d'oxygène comprimé à 25 atmosphères, en présence de 10 c.c. d'eau Voir *Moniteur Scientifique*, année 1890, p. 842. — (2) *Zft. f anal* ch. XV, 1, 1876 et XVI, 1, 1877. — (3) *Chem. Ztg*, XVII, 99 et 130, 1893. — (4) Brügelmann : *Chem. Ztg*, XVII, 245, 1893. — (5) Voir Brügelmann, *loc. cit.*

calcique. Celui-ci possède une très grande solubilité, ce qui présente un sérieux avantage pour l'obtention d'un mélange intime avec la chaux; de plus, il se décompose à une température relativement basse, en donnant des vapeurs nitreuses très oxydantes.

Par analogie avec le nom donné au réactif de *Will* et *Varrentrapp*, nous donnons à notre mélange celui de *chaux nitrée.*

PRÉPARATION DE LA CHAUX NITRÉE.

Le nitrate calcique étant aisément fusible, il est nécessaire, pour obtenir un mélange qui ne fonde pas trop aisément, d'y incorporer une proportion de chaux assez forte. Quelques essais nous ont rapidement conduits à reconnaître qu'il fallait au minimum cinq parties de chaux vive, pour une de nitrate calcique sec, afin que le mélange ne fondît pas au rouge; c'est cette proportion que nous avons finalement adoptée. Pour obtenir un mélange absolument intime, le sel calcique est ajouté à la chaux sous forme de solution. D'autres essais nous ayant permis de constater qu'il faut une partie et demie d'eau pour éteindre cinq parties de chaux vive (marbre calciné), nous nous sommes arrêtés au mode de préparation suivant :

Cinq parties de chaux en petits morceaux, bien anhydre, exempte de sulfate et de traces appréciables de silice (marbre calciné), sont placées dans une capsule en porcelaine ; on les arrose petit à petit avec une solution d'une partie de nitrate calcique sec en solution dans une demi-partie d'eau; au besoin, on chauffe modérément pour mettre la réaction en train. Lorsque la chaux est complètement délitée, on chauffe progressivement le produit en l'agitant, jusqu'à ce qu'un obturateur placé sur la capsule ne se couvre plus de buée. On obtient ainsi un produit finement granulé; on enlève la menue poussière par tamisage et, pour obtenir également cette partie en grains, on l'humecte d'un peu d'eau, et on la soumet à une nouvelle dessiccation. Il est bon que le produit soit granulé assez régulièrement; plus il est fin, plus il possède de tendance à fondre, ou du moins à adhérer au verre; si le produit est bien préparé et convenablement granulé, et si l'on évite une chauffe trop intense, qui est inutile, le produit d'un dosage peut se verser hors du tube, sans qu'il soit nécessaire de casser celui-ci, et un simple lavage à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique suffit pour enlever les dernières traces du réactif.

MODE OPÉRATOIRE.

La manière d'opérer pour un dosage varie selon que l'on a à faire à une matière solide, ou liquide et relativement fixe, ou bien encore liquide et aisément volatile.

Dosage du soufre dans les matières solides. — On se sert à cet effet d'un tube en verre dur, de 40 centimètres de long sur 8 à 10mm de diamètre intérieur, fermé à un bout. On y introduit d'abord de la chaux nitrée sur une longueur de 4 à 5 centimètres, puis la matière à doser mélangée à de la chaux nitrée, en quantité suffisante pour occuper dans le tube une longueur de 8 à 10 centimètres; on finit de remplir au moyen du réactif pur. On donne quelques chocs, afin de produire un canal à la partie supérieure sur toute la longueur du tube. Pour pouvoir enlever facilement la matière, après la combustion, il est nécessaire que le canal occupe environ le quart de la section du tube. Dans ces conditions, le poids total de réactif mis en œuvre varie de 10 à 12 grammes.

Comme dans tout dosage de ce genre, on chauffe alors au rouge sombre la partie du tube contenant le réactif pur; à cette température, le nitrate calcique commence à se décomposer et produit des vapeurs nitreuses. Ce point atteint, on chauffe petit à petit la partie qui renferme la matière à analyser, et finalement la chaux nitrée pure contenue au fond du tube. Les vapeurs nitreuses produites par la décomposition du réactif, passant sur la partie où se trouvait la matière organique, déterminent la combustion d'un résidu éventuel de carbone, et l'oxydation du sulfure qui peut s'être formé en cet endroit. Quand la matière est complètement brûlée, on cesse de chauffer. Après refroidissement, on verse le contenu du tube dans un vase contenant un peu d'eau, puis on le traite à chaud par de l'acide chlorhydrique en léger excès, qui dissout le tout. Cette solution parfaitement limpide et convenablement diluée est portée à l'ébullition, puis additionnée de chlorure barytique.

Nos essais faits avec la thiourée : $CS(AzH^2)^2$ nous ont donné les résultats suivants :

$CS(AzH^2)^2$ employé	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0		
					trouvé	calculé	différence
0 gr. 1598	0 gr. 4901	0 gr. 0673	0 gr. 0672	+ 0 gr. 0001	42.12	42.10	+ 0.02
0 0459	0 1497	0 0196	0 0193	+ 0 0093	42.70	42.10	+ 0.60
0 0528	0 1630	0 0223	0 0222	+ 0 0001	42.23	42.10	+ 0.13

Dans une première opération, nous avions opéré différemment. Le produit repris par l'eau avait été traité par l'anhydride carbonique jusqu'à saturation, puis bouilli avec un excès de carbonate sodique. Nous espérions arriver à éliminer de cette façon la chaux dont nous craignions l'influence, et obtenir la transformation complète du sulfate calcique en sulfate alcalin. Après filtration et lavage, le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique fournit encore un précipité notable par le chlorure-barytique (1). Près des deux tiers seulement du sulfate calcique s'étaient dissous et transformés en sulfate alcalin.

$CS(Az\ H^2)^2$ employé	$BaSO^4$ précipité du filtrat	$BaSO^4$ précipité du résidu	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0		
						trouvé	calculé	différence
0 gr. 1024	0 gr. 2121	0 gr. 1036	0 gr. 0433	0 gr. 0431	0 gr. 0002	0.0422	0.0420	+0.0002

Le résultat de ce premier essai nous ayant démontré que cette complication dans le mode opératoire était inutile, même si elle avait donné le résultat attendu, nous nous en sommes tenus dorénavant au procédé simple décrit plus haut.

Pour obtenir de bons résultats, il faut évidemment faire usage de réactifs purs. Si la chaux employée renfermait du soufre, il faudrait en tenir compte. De petites quantités de silice seraient, paraît-il, sans influence sur l'exactitude des résultats (2).

Brügelmann indique, pour l'obtention de chaux pure, de la préparer par calcination du nitrate; nous n'avons pas eu besoin de recourir à ce moyen.

Expériences a l'appui de la méthode.

I. — Afin de nous assurer si la quantité de sels étrangers introduits dans le liquide au sein duquel on précipite l'acide sulfurique, ne pouvait pas nuire à l'exactitude des résultats, nous avons dosé cet acide dans un sulfate pur, de composition parfaitement définie; nous avons fait choix à cet effet du sulfate double de zinc et de potassium : $ZnSO^4,K^2SO^4,6H^2O$. Nous l'avons traité identiquement de la même façon que la thiourée. Les résultats ont été satisfaisants, étant donnée la faible quantité de soufre sur laquelle on a opéré.

$K^2\ Zn\ (SO^4)^2\ 6\ H^2O$	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0		
					trouvé	calculé	différence
0 gr. 1755	0 gr. 1926	0 gr. 0263	0 gr. 0258	+ 0 gr. 0005	14.98	14.70	+ 0.28

II. — Les produits gazeux de la combustion, reçus dans un condensateur de Volhard — de Koninck (3) ne nous ont pas donné trace de matières sulfurées.

III. — Nous avons constaté l'absence de sulfites ou de composés oxygénés inférieurs du soufre, avant de précipiter par le chlorure barytique. Il serait aisé de les oxyder, s'il y avait lieu, au moyen du brome ou de l'eau oxygénée.

Dosage du soufre dans les matières liquides, peu volatiles. — Le premier essai a été fait dans les conditions suivantes :

La matière liquide est pesée dans un petit tube fermé à un bout, et le tout introduit dans le tube à combustion sur une première couche de chaux nitrée. On achève de remplir le tube, et on termine comme pour la thiourée Ce dosage, ainsi que les deux suivants ont été pratiqués sur le sulfure de phényle $(C^6H^5)^2S$.

Nous avons obtenu le résultat suivant :

$(C^6H^5)^2\ S$ employé	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0		
					trouvé	calculé	différence
0 gr. 0986	0 gr. 0770	0 gr. 0105	0 gr. 0168	— 0 gr. 0063	10.7	17.2	— 6.5

(1) On obtient des résultats analogues en remplaçant l'anhydride carbonique par le carbonate ammonique.
(2) J. F. Sleeper, *Chemical News*, LXIX, 63, 1894.
(3) De Koninck, *Traité de chimie analytique*, Liége 1894, p. 399.

Comme on le voit, le résultat est loin d'être satisfaisant. La matière dont le point d'ébullition est 148° à la pression de 9^{mm}, est incomplètement brûlée, et de la substance s'échappe du tube sans être décomposée. Dans deux autres essais effectués dans les mêmes conditions, nous avons pu constater le fait, et allumer la vapeur de sulfure de phényle à l'ouverture du tube à combustion.

Nous avons alors modifié notre *modus operandi* de la manière suivante :

La substance est introduite par aspiration dans un tube étiré, en verre mince, long de 6 à 8 centimètres, d'un diamètre de 1,5 à 2^{mm}, assez longuement effilé et ouvert aux extrémités, et on pèse le tout après avoir préalablement déterminé la tare du tube.

On le laisse ensuite tomber dans le tube à combustion, après avoir garni l'extrémité fermée de celui-ci d'une assez forte couche de chaux nitrée. Le sulfure de phényle s'écoule et vient imprégner le réactif. On imprime au tube à combustion quelques petits mouvements destinés à répartir la substance sur plus de matière, on remplit le tube de réactif, puis on chauffe la partie antérieure le plus rapidement possible à la température du rouge vif. On chauffe ensuite avec précaution la partie où se trouve la substance à analyser, de façon à volatiliser celle-ci aussi lentement que possible.

Dans ces conditions, tout le soufre est brûlé. Il est arrivé cependant que l'on percevait encore une très légère odeur de sulfure de phényle à l'extrémité du tube pendant l'opération.

Voici quels sont les résultats que nous a donnés cette manière d'opérer :

$(C^6H^5)^2S$ employé	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0 trouvé	SOUFRE 0/0 calculé	SOUFRE 0/0 différence
0 gr. 0558	0 gr. 0685	0 gr. 0094	0 gr. 0096	— 0 gr. 0002	16.85	17.2	— 0.35
0 0917	0 1126	0 0154	0 0157	— 0 0003	16.87	17.2	— 0.33

Il est bon de n'opérer que sur peu de substance, ou sinon il faut employer un tube plus large et, par conséquent, plus de réactif.

Dosage du soufre dans les matières liquides très volatiles. — Nous avons suivi deux voies différentes :

I. — La substance introduite dans une ampoule effilée est traitée comme les matières peu volatiles. On a soin, avant de chauffer, de casser par quelques chocs l'extrémité de l'ampoule que l'on a préalablement rayée à la lime. On porte au rouge sombre la partie antérieure du tube, et on chauffe avec précaution l'endroit qui renferme la substance à analyser. Enfin, le produit de la combustion est traité absolument comme dans le cas précédent.

Nos essais ont porté sur le sulfure de carbone (CS^2).

CS^2 employé	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE calculé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0 trouvé	SOUFRE 0/0 calculé	SOUFRE 0/0 différence
0 gr. 0498	0 gr. 3030	0 gr. 0416	0 gr. 0419	— 0 gr. 0003	83.53	84.2	— 0 67
0 1174	0 7164	0 0982	0 0988	— 0 0006	83.70	84.2	— 0.5

Ces résultats sont peu satisfaisants.

II. — Dans une seconde série d'essais, nous avons employé le dispositif indiqué par Frésénius (1). La substance liquide est introduite par aspiration dans un petit tube en U, à boule, recourbé horizontalement et longuement effilé aux deux extrémités, puis taré.

On ferme alors à la lampe, et on raye à la lime à quelque distance des bouts. Ce tube est fixé au moyen d'un petit bouchon, ou d'un morceau de tube en caoutchouc, à l'extrémité postérieure du tube en verre dur, chargé de chaux nitrée sur toute sa longueur. Sur le bout resté libre du tube en U, on chausse un tuyau de caoutchouc communiquant avec un petit appareil donnant un léger courant d'air. On chauffe le tube à combustion sur toute sa longueur, jusqu'à l'apparition de vapeurs nitreuses.

On brise alors les deux extrémités effilées du tube en U. Le corps est chassé dans le tube à combustion par un courant d'air sec, très lent. Au fur et à mesure que les vapeurs arrivent dans le tube, on voit de petites flammes bleuâtres prendre naissance dans la partie chauffée

(1) Frésénius : *Anal. quant.*, 6e éd., fr., p. 642.

et remonter jusqu'à l'origine. Il est bon à cet effet d'effiler très longuement l'extrémité du petit tube en U qui doit entrer dans le tube à combustion. Il est même bon de l'isoler de la chaux nitrée par un tampon d'asbeste.

Au lieu de sceller cette extrémité, on peut se borner à l'obturer par un peu de vaseline, de paraffine ou de cire, qu'on fait fondre à la lampe, avant de laisser passer le courant gazeux.

Le sulfure de carbone en brûlant donne, dans la partie froide, un dépôt de soufre. On le fait disparaître à la lampe, et l'anhydride sulfureux formé s'oxyde, dès qu'il arrive en contact avec la chaux nitrée et les gaz nitreux.

Il faut évidemment avoir soin de conduire la combustion de manière que les vapeurs nitreuses, provenant de la décomposition du nitrate calcique se produisent en quantité suffisante pendant toute la durée de l'opération.

Afin d'être absolument certain que la substance pesée a passé entièrement dans le tube à combustion, il est prudent, pour finir, de chauffer légèrement le tube en U. L'opération est ensuite terminée comme précédemment.

Voici les résultats donnés par cette méthode :

CS^2 employé	$BaSO^4$ pesé	SOUFRE trouvé	SOUFRE trouvé	DIFFÉRENCE	SOUFRE 0/0		
					trouvé	calculé	différence
0 gr. 2263	1 gr. 3893	0 gr. 1903	0 gr. 1905	— 0 gr. 0002	84.09	84.21	— 0.12
0 0878	0 5381	0 0737	0 0739	— 0 0002	83.93	84.21	— 0.28

Nous nous proposons de rechercher si notre procédé peut être appliqué avec quelque avantage au dosage du soufre, dans les combustibles et dans les sulfures métalliques.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Liège, en Mai 1894.

L'ALTÉRATION DU PHÉNOL PAR L'ACTION DE LA LUMIÈRE EST-ELLE DUE A LA FORMATION D'EAU OXYGÉNÉE ?

Par **M. A. Bach**

Dans une note récemment publiée (1), M. Arthur Richardson cherche à élucider la cause de la coloration plus ou moins brune que prend le phénol, sous l'influence de la lumière et de l'air. MM. Kohn et Fryer (2), ayant obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur le phénol, les mêmes produits colorés qui prennent naissance dans l'action de la lumière et de l'air humide sur ce corps, M. Richardson a pensé que ce dernier phénomène pouvait être dû à ce que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, il se formait de l'eau oxygénée. Et, en effet, en exposant du phénol, absolument blanc et parfaitement cristallisé, à l'action de l'air et des rayons directs du soleil, dans des tubes à boules bouchés au moyen de tampons d'ouate, pendant 3 jours (du 22 au 25 mars, du 29 avril au 1er mai), il a vu apparaître la coloration brune, en même temps qu'il a constaté par les réactifs usuels, la présence d'eau oxygénée dans le produit de la réaction. D'où M. Richardson tire la conclusion, que c'est bien à la formation d'eau oxygénée, et à l'action subséquente de celle-ci sur le phénol, qu'il faut attribuer l'apparition de produits colorés.

Au cours de mes recherches sur la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de la radiation solaire, j'ai été amené à étudier la question de savoir si la faculté que possèdent certaines substances de fournir de l'eau oxygénée, sous l'action combinée de la lumière et de l'air humide, ne pouvait être expliquée par la présence et la décomposition d'acide carbonique, décomposition dans le sens de l'hypothèse exposée dans mes publications antérieures (3).

Les expériences que j'ai instituées à cet effet m'ont jusqu'à présent donné un résultat nettement négatif. Mais elles ont en même temps fait ressortir quelques indications qui prouvent que la cause de l'altération du phénol, sous l'action combinée de la lumière, de l'air et de l'humidité, n'est pas aussi simple que le semble croire M. Richardson.

Dans ces expériences, qui ont porté sur le phénol, l'éther, et l'essence de térébenthine, j'ai cherché à déterminer si ces substances pouvaient donner naissance à de l'eau oxygénée, d'une

(1) *Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, Mai, 1893; *Moniteur Scientifique*, février, 1894, p. 136.
(2) *Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, 1893, p. 107.
(3) *Moniteur scientifique*, Septembre 1893, pages 689 à 685; Avril 1894, page 241.

part, dans une atmosphère d'anhydride carbonique exempt de toute trace d'air, et d'autre part, dans une atmosphère d'air exempt de toute trace d'anhydride carbonique.

Je crois utile de donner ici la description détaillée de mes expériences, pour permettre de juger jusqu'à quel point sont justifiées les conclusions auxquelles je suis arrivé.

Action de la lumière et de l'humidité sur le phénol en présence d'anhydride carbonique exempt d'air, et en présence d'air exempt d'anhydride carbonique.

Le phénol que j'ai employé pour ces expériences était absolument blanc et parfaitement cristallisé. Pour l'introduire dans les récipients respectifs, sans qu'il retienne d'air dans un cas, et d'anhydride carbonique dans l'autre, j'ai adopté le dispositif suivant :

Mon appareil se composait d'un ballon de distillation de 100 c.c. de capacité, muni d'un tube latéral, et d'un ballon ordinaire, de 200 centimètres cubes de capacité, fermé par un bouchon qui portait trois tubes : le premier descendait jusqu'au fond du ballon, et amenait l'anhydride carbonique ou l'air ; le deuxième servait de tube de dégagement, et le troisième, coudé à angle obtus, se terminait par un tube plus large dans lequel, au moyen d'un bouchon, on pouvait fixer le tube latéral du ballon de distillation.

Avant de commencer l'opération, j'ai fait passer dans le ballon-récipient un courant d'anhydride carbonique pur, de manière à déplacer l'air qu'il contenait. L'anhydride carbonique étant humide, les parois du ballon se sont couvertes d'une buée de vapeur d'eau condensée. Au bout d'une demi-heure à trois-quarts d'heure, j'ai introduit dans le ballon de distillation 50 grammes de phénol en cristaux blancs, et j'ai fait distiller.

Après avoir recueilli les premières portions distillées qui m'ont servi à établir que le phénol ne contenait pas trace de peroxyde d'hydrogène, j'ai joint rapidement les deux parties de l'appareil (en introduisant le tube latéral du ballon de distillation dans le tube évasé du récipient), et j'ai continué de distiller, tout en faisant passer le courant d'anhydride carbonique. Ayant recueilli dans le récipient 10 à 15 centimètres cubes de phénol, j'ai arrêté la distillation et, après avoir retiré le bouchon avec ses trois tubes, j'ai rapidement bouché le ballon et couvert le goulot de cire à cacheter.

La même méthode a été employée pour placer le phénol dans une atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique. Je n'ai eu qu'à faire passer dans le récipient un courant d'air épuré par le passage à travers deux flacons-laveurs contenant une solution concentrée de potasse caustique.

Dans une expérience préliminaire, j'ai eu l'occasion de constater que le phénol placé dans une atmosphère d'anhydride carbonique était extrêmement sensible à la lumière, même diffuse. C'est pour cette raison que, pendant l'opération, mes récipients étaient enveloppés de papier gris.

Avant d'exposer les ballons aux rayons solaires, je me suis assuré que les cristaux de phénol qu'ils renfermaient étaient parfaitement blancs. En chauffant légèrement, de manière à faire fondre les cristaux, j'ai obtenu, dans tous les deux cas, une solution absolument limpide et incolore. C'est dans ces conditions que, profitant du beau temps fixe que nous avons eu dans la deuxième quinzaine de février, j'ai soumis mes ballons à l'action de la lumière solaire.

Dès le début, j'ai été frappé de voir combien s'altérait rapidement le phénol placé dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Au bout de 10 à 15 minutes d'exposition, il présentait une coloration rouge assez vive, tandis que le phénol placé dans une atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique restait encore parfaitement incolore.

Au bout de trois jours, le contenu du premier ballon (CO^2) était brun foncé, tandis que celui du second (air) présentait une faible coloration jaune brunâtre. J'ai ouvert les deux ballons pour rechercher, s'ils renfermaient de l'eau oxygénée, m'attendant, d'après les indications de M. Richardson, à en trouver de grandes quantités dans le premier, et rien dans le dernier. A cet effet, j'ai agité le phénol avec de l'eau dans un entonnoir à robinet et, après avoir séparé la couche aqueuse, je l'ai essayée par les réactifs appropriés.

Les réactifs que j'ai employés ont été les suivants : 1° Une solution d'amidon additionnée d'iodure de potassium avec ou sans sulfate ferreux ; 2° Une solution sulfurique de bioxyde de titane ; 3° Une solution à 1 0/0 d'acétate d'urane, et 4° une solution de bichromate de potasse en présence d'éther.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

	Phénol dans une atmosphère d'anhydride carbonique exempt d'air.	Phénol dans une atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique.
1 Iodure de potassium-amidon.	Rien.	Coloration bleue très intense (presque noire).
2. Bioxyde de titane.	Rien.	Coloration jaune foncée.
3. Acétate d'urane.	Rien.	Trouble accentué ne disparaissant pas par l'addition d'acide acétique.
4. Bichromate-éther.	Rien.	Faible coloration bleue de l'éther.

En face de ce résultat absolument contraire à toutes les prévisions, j'ai décidé de répéter cette expérience, autant que possible, dans des conditions plus rigoureuses. Cette fois, au lieu de boucher les ballons après l'opération, je les ai scellés à la lampe. Dans ce but, j'ai pris comme récipients des ballons à long col que j'ai étranglés à une distance de quelques centimètres au-dessous du goulot. Après les avoir remplis comme dans la précédente expérience, j'ai arrêté la distillation et, sans enlever le bouchon, j'ai tiré le tube qui amenait l'acide carbonique, de manière à ramener son extrémité inférieure au-dessus de la partie rétrécie du ballon; après quoi j'ai scellé celui-ci à la lampe. De cette façon, je pouvais être sûr que pas une trace d'air n'était entrée dans le premier récipient, et pas une trace d'anhydride carbonique dans le second.

Les résultats que j'ai obtenus ont été exactement les mêmes que dans la première expérience, à savoir : coloration brun foncé dans le ballon qui contenait de l'anhydride carbonique, faible coloration jaune brun dans celui qui renfermait de l'air ; rien par les réactifs caractéristiques de l'eau oxygénée dans celui-là, toute la série de réactions dans celui-ci.

Aucun doute ne pouvait donc subsister à ce sujet : dans une atmosphère d'anhydride carbonique, le phénol brunissait rapidement — beaucoup plus rapidement que dans une atmosphère d'air pur — sans qu'il fût possible d'y déceler la moindre trace de peroxyde d'hydrogène.

D'ailleurs, la non-formation d'eau oxygénée dans une atmosphère d'anhydride carbonique pur, a été confirmée par mes expériences sur l'éther et l'essence de térébenthine.

Action de la lumière et de l'humidité sur l'éther, en présence d'anhydride carbonique exempt d'air, et en présence d'air exempt d'anhydride carbonique.

Deux expériences ont été faites avec l'éther : l'une en ballons bouchés, l'autre en ballons scellés à la lampe. Le mode opératoire a été le même que dans la précédente série.

Les résultats suivants ont été obtenus :

	Ether dans une atmosphère d'anhydride carbonique exempt d'air.	Ether dans une atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique.
1. Iodure de potassium-amidon.	Rien (1).	Coloration bleue intense.
2. Bioxyde de titane.	Rien.	Coloration jaune.
3. Acétate d'urane.	Rien.	Trouble.
4. Bichromate-éther.	Rien.	Très faible coloration bleue.

Action de la lumière et de l'humidité sur l'essence de térébenthine, en présence d'anhydride carbonique exempt d'air, et en présence d'air exempt d'anhydride carbonique.

L'essence de térébenthine employée était parfaitement incolore et limpide, et ne donnait de coloration avec aucun des réactifs caractéristiques de l'eau oxygénée. Deux expériences ont été faites dans les mêmes conditions que les précédentes.

	Essence de térébenthine dans une atmosphère d'anhydride carbonique exempt d'air.	Essence de térébenthine dans una atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique.
1. Iodure de potassium-amidon.	Rien.	Coloration bleue.
2. Bioxyde de titane.	Rien.	Coloration jaune.
3. Acétate d'urane.	Rien.	Trouble accentué.
4. Bichromate-éther.	Rien.	Rien.

En ce qui concerne le phénol, les résultats obtenus dans les expériences décrites plus haut, ne permettent de formuler que les conclusions suivantes :

I. — Sous l'action combinée de la lumière et de l'humidité, le phénol brunit beaucoup plus rapidement dans une atmosphère d'anhydride carbonique exempt d'air, que dans une atmosphère d'air exempt d'anhydride carbonique.

II. — L'altération du phénol *n'est pas* due à la formation d'eau oxygénée.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France.

Paris, le 6 mars 1894.

(1) Dans la première expérience, la couche aqueuse essayée par l'iodure de potassium-amidon a donné une faible coloration violacée au bout de cinq minutes.

UN NOUVEL ÉLÉMENT

Par M. le Docteur K.-J. Bayer

Chemiker Zeitung du 9 Mai 1894.

En poursuivant l'étude de la fraction de la bauxite française devenue soluble dans l'eau, à la suite de la calcination avec la soude caustique ou carbonatée, j'ai obtenu, après avoir séparé l'alumine, le vanadium et le chrome, et la plus grande partie des sels cristallisables, un corps dont les réactions ne cadrent avec celle d'aucun élément connu. Les combinaisons caractéristiques de ce nouvel élément paraissent être celles où il fonctionne comme acide métallique. Cet acide lui même est un corps jaune-brun, infusible, soluble dans l'eau avec une couleur jaune d'or intense, donnant des sels jaunes, vert-olive ou bruns. Un excès d'ammoniaque provoque dans la solution de son sel ammoniacal un précipité vert-foncé dudit sel, qui se redissout dans l'eau chaude en vert-olive très intense. Cette solution donne les réactions suivantes :

Chlorure de baryum. Précipité vert-jaunâtre se dissolvant dans les acides en jaune.

Sels mercureux. Précipité jaune-paille, soluble dans l'acide nitrique, d'où il se sépare par évaporation, en petits agrégats cristallins.

Nitrate d'argent. Précipité verdâtre, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. Le sel argentique cristallise par évaporation spontanée de sa solution ammoniacale.

Mélange magnésien. Rien au début ; après plusieurs heures, il se sépare, comme avec l'acide phosphorique, un précipité cristallin verdâtre qui s'attache de préférence aux points touchés par l'agitateur. Les cristaux sont bien visibles à la loupe ; ils sont de couleur vert-olive, transparents ; aisément solubles dans les acides en jaune clair. La précipitation est assez complète pour que la liqueur semble entièrement décolorée ; néanmoins, le chlorure de baryum y détermine encore un léger trouble verdâtre.

La liqueur molybdique engendre à chaud dans la solution nitrique de l'acide métallique, un précipité blanchâtre qui se dépose difficilement ; la précipitation est très incomplète, et la liqueur reste fortement colorée en jaune.

L'hydrogène sulfuré engendre avec la solution alcaline un sulfure de couleur rouge intense. Les acides déplacent de cette solution un sulfure rouge brun. Cette précipitation n'est jamais complète, la liqueur surnageante reste toujours colorée en violet par un produit inférieur d'oxydation. Dans les liqueurs acides, l'hydrogène sulfuré ne donne aucun précipité, mais réduit l'acide métallique avec dépôt de soufre en un oxyde inférieur dont la solution est violette. Si l'on évapore cette liqueur à l'air, elle absorbe avidement l'oxygène, après que l'hydrogène sulfuré a disparu, et la nuance violette repasse au jaune. Si l'on évapore la solution violette à l'abri de l'air, et qu'on ajoute de l'ammoniaque, on obtient un volumineux précipité, violet foncé, qui peu à peu devient dense et cristallin. La liqueur reste colorée en violet. La soude caustique ou carbonatée produit les mêmes phénomènes avec précipitation partielle. Les précipités obtenus se dissolvent dans un excès de réactif.

Eau oxygénée. L'eau oxygénée paraît sans action, aussi bien en liqueur acide qu'en liqueur alcaline. On n'observe ni précipité, ni modification de la couleur (différence avec le vanadium).

Le ferrocyanure de potassium, réactif très sensible pour le vanadium et le molybdène, ne donne, dans les solutions acides du nouveau corps, ni précipité ni coloration.

Une solution acide, que j'avais additionnée d'un excès de sel ammoniac pour éliminer le vanadium, a été évaporée à sec et calcinée : malheureusement, le corps s'est en grande partie volatilisé avec le chlorure d'ammonium. Sur les parois plus froides du creuset et du couvercle, s'est condensé un sublimé jaune, soluble dans l'eau. Les vapeurs échappées du creuset se sont partiellement décomposées au contact de la flamme réductrice, et ont formé sur la porcelaine un enduit brun-violet fixe qui, sans doute, représente l'oxyde correspondant aux solutions violettes. Calciné à l'air, cet enduit violet passe peu à peu au jaune pur.

Je n'ai pu jusqu'ici rassembler assez de substances pour étudier quelques sels caractéristiques de ce corps, et déterminer le poids atomique de l'élément ; cependant, je crois, d'après les réactions que j'ai exposées, avoir affaire à un élément nouveau, et j'espère être bientôt en mesure de communiquer de plus amples observations à son sujet.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur la recherche de la saccharine dans la bière

Par **M. F. Gautter.**

(*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXXII. p. 309.)

Comme réaction très sensible de la saccharine, Börnstein (1) a indiqué la formation de la fluorescéine, par l'échauffement de cette substance avec de l'acide sulfurique concentré et de la résorcine. Mais Hooker (2) a révoqué en doute la valeur pratique de cette méthode, en se basant sur le fait que la résorcine seule donne déjà avec l'acide sulfurique une réaction apparemment semblable à celle que Börnstein reconnaît comme étant caractéristique de la sulfinide de l'acide benzoïque. Dans sa réponse, Börnstein (3) a fait ressortir que la réaction provoquée par la saccharine dépasse tellement en intensité celle qui est due à la résorcine seule, qu'on peut l'employer sans aucun inconvénient pour la recherche de cette substance édulcorante.

D'après ces données, la méthode de Börnstein semble être non seulement très sensible, mais encore beaucoup plus simple et commode que les autres méthodes analytiques (transformation de la saccharine en sulfate ou en acide salicylique). Ayant eu à rechercher la saccharine dans un grand nombre d'échantillons de bière, j'ai cru utile de soumettre cette méthode à un essai approfondi.

D'abord, pour déterminer l'action de l'acide sulfurique sur la résorcine seule, quelques grains de cette dernière substance ont été chauffés avec 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique concentré, comme l'a indiqué Börnstein. La solution s'est d'abord colorée en rouge clair, ensuite en brun foncé, et finalement en noir verdâtre. Etendue d'eau et additionnée de soude caustique jusqu'à réaction alcaline, la solution n'a pas changé de couleur. Elle avait à peine un léger reflet verdâtre à sa surface, et ne montrait aucune trace de fluorescence. Dans un grand nombre d'autres expériences, faites en présence de différentes substances organiques, je n'ai pas réussi à obtenir une fluorescence certaine. J'ai alors soumis à un traitement identique 10 milligrammes d'une tablette de saccharine (saccharine et bicarbonate de soude). La réaction s'est produite telle qu'elle a été décrite par Börnstein. La solution est devenue jaune rouge, ensuite vert foncé et, étendue d'eau, elle a pris une coloration brun rouge intense qui, par l'addition de soude caustique, a nettement viré au vert foncé. Par une dilution convenable, j'ai obtenu une solution rouge jaune par transparence, et montrant une forte fluorescence verte par réflexion. Même étendue de très grandes quantités d'eau, la solution a conservé sa fluorescence. Des expériences faites avec des quantités encore plus petites de saccharine ont toujours donné une fluorescence qu'il était difficile de ne pas reconnaître.

Cette réaction peut donc sans aucun doute être utilisée pour la recherche de quantités minimes de saccharine.

Börnstein affirme encore que la fluorescence apparaît dans cette réaction, même en présence d'anhydride phtalique et de phtalimide. J'ai donc cru pouvoir utiliser directement la méthode de Börnstein, pour la recherche de la saccharine dans la bière.

L'échantillon de bière, évaporée à consistance sirupeuse, a été épuisé par l'éther, comme il sera décrit plus loin, et le résidu obtenu par l'évaporation de l'extrait éthéré — résidu qui devait renfermer la saccharine — a été employé pour la recherche de cette substance.

Douze échantillons de bière traités de cette façon, ont tous donné une fluorescence extrêmement intense, de telle sorte que, par cette analyse, il fallait conclure sans hésiter à la présence de la saccharine dans les bières essayées. Mais j'ai goûté les résidus avant de les traiter par la résorcine et l'acide sulfurique, et dans onze échantillons sur douze, j'ai perçu une saveur très âcre et amère, mais point du tout sucrée. Le douzième échantillon donnait, en premier lieu, une saveur très sucrée, et après seulement, une saveur amère. Vu le grand pouvoir édulcorant de la saccharine, cette dégustation a une importance décisive, puisque la présence de la plus petite quantité de saccharine dans le résidu obtenu par l'évaporation de l'extrait éthéré, s'est aussitôt révélée par la saveur.

Il se trouve donc que les résidus de onze échantillons exempts de saccharine ont donné avec la résorcine et l'acide sulfurique une fluorescence tout aussi intense que la bière qui avait été additionnée de cette substance. Ce fait ne pouvait être expliqué, qu'en supposant que la bière contenait une substance capable de donner avec la résorcine la même réaction que la saccharine. Des substances qui peuvent être extraites de la bière par l'éther, le tannin,

(1) *Zeitsch. f. anal. Chemie*, t. XXVII, p. 167.
(2) *Berichte d. d. ch. g.*, t. XXI, p. 3395.
(3) *Ibid.*, t. XXI, p. 3396.

la résine de houblon et l'amer de houblon, devaient venir en premier lieu au point de vue de la réaction qui nous occupe. Pour déterminer lequel de ces trois corps provoquait la fluorescence, j'ai d'abord essayé le tannin, mais je n'ai pas observé trace de fluorescence. J'ai alors fait une expérience avec quelques milligrammes de colophane ordinaire. Il s'est produit une fluorescence tout aussi intense que celle provoquée par la saccharine pure.

Il en résulte que la fluorescence obtenue dans tous les essais, ne pouvait être due qu'à l'action de la résine que l'extrait éthéré de la bière renferme toujours. *La réaction de la fluorescéine ne peut donc être employée directement pour la recherche de la saccharine dans la bière.*

Il ne serait possible d'utiliser cette méthode, que dans les cas où on réussirait à éliminer complètement les parties constitutives résineuses de l'extrait éthéré.

La méthode basée sur la fusion du résidu de l'extrait éthéré avec de la soude et du salpêtre, ne peut être employée pour la recherche de la saccharine dans la bière, étant donné la quantité minime de résidu. La trace de sulfate qu'on obtient en dernier lieu est tellement insignifiante, qu'il est très difficile de se prononcer avec certitude sur la présence ou l'absence de saccharine dans la bière essayée. Encore moins est-il possible de calculer d'après cette trace de sulfate, la teneur en saccharine du produit. Pour la recherche de la saccharine dans la bière, il ne reste donc qu'à utiliser la propriété la plus saillante de cette substance, c'est-à-dire sa remarquable saveur sucrée. A cet effet, on n'a qu'à l'extraire de la bière, de façon à pouvoir la reconnaître avec certitude par sa saveur dans le résidu final.

En laissant de côté la méthode usuelle de l'épuisement par un mélange d'éther et d'éther de pétrole, j'opère comme il suit :

Un demi-litre de bière est évaporé à consistance sirupeuse. L'extrait est versé dans un gobelet bouché à l'émeri de 200 centimètres cubes de capacité, et le résidu adhérent à la capsule est dissous dans une très petite quantité d'eau chaude, et également versé dans le gobelet. Après avoir acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on remplit le gobelet d'alcool à 95 0/0, et on agite fortement. Les corps dextrinés se précipitent ainsi sous forme de masse visqueuse, et au bout de quelque temps, la solution alcoolique claire, qui doit renfermer la saccharine, peut être soutirée. Cette solution est évaporée à consistance sirupeuse, placée dans un gobelet bouché à l'émeri, et agitée avec de l'éther. L'extrait éthéré est évaporé, et la masse brune obtenue, qui renferme la saccharine, la résine de houblon et l'amer de houblon, est soumise à l'ébullition avec de l'eau. La majeure partie de la résine reste indissoute, tandis que la saccharine se trouve dans la solution aqueuse jaunâtre. On évapore celle-ci à siccité sur un verre de montre et, dans le cas où la bière renfermait de la saccharine, on obtient un résidu cristallin légèrement coloré en jaune. Si la bière ne contient que des traces de saccharine le résidu présente une saveur très sucrée qui ne se retrouve jamais dans les bières non additionnées de saccharine. A mon avis, ce procédé est tellement concluant que je n'hésite pas à produire le résidu cristallin comme pièce à conviction devant les tribunaux.

Nouvelle méthode volumétrique pour l'analyse de la liqueur de Fowler et de l'émétique tartrique.

Par **M. le Dr Stefan Györy.**

(*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXXII, p. 415.)

La teneur en arsenic de la liqueur de Fowler, et la teneur en antimoine de l'émétique tartrique, sont déterminées, d'après la pharmacopée hongroise, à l'aide d'une solution décinormale d'iode. Dans la plupart des pharmacopées, on trouve le même procédé pour l'analyse de la liqueur de Fowler, mais quelques-unes ne donnent point de méthode pour le dosage quantitatif de l'émétique tartrique. Le procédé usuel consiste à transformer par oxydation le trioxyde d'arsenic et le trioxyde d'antimoine dans les pentoxydes respectifs. Cette transformation s'effectue, suivant Mohr (1), le plus facilement, lorsqu'on emploie la solution d'iode en liqueur alcaline. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$As^2O^3 + 2H^2O + 4\ I = As^2O^5 + 4\ HI$$

ou

$$Sb^2O^3 + 2H^2O + 4\ I = Sb^2O^5 + 4\ HI$$

Comme le fait remarquer Mohr, l'oxydation ne réussit qu'en liqueur alcaline. C'est pour cette raison, que ce chimiste considère les méthodes de Streng et Kessler comme erronées par leur principe même. Mohr dit : « Lorsque le corps à oxyder se transforme en un acide, l'oxydation doit avoir lieu en liqueur alcaline »; et plus loin: « Lorsque le corps à oxyder se transforme en un oxyde, il est nécessaire d'opérer en liqueur acide ». J'aurai l'occasion de revenir sur ces objections de Mohr.

(1) *Lehrbuch d. chem. analyt. Titrirmethode*, 5e édition, p. 240 à 242.

Comme préparateur du cours de chimie pharmaceutique de M. le professeur de Lengyel, j'ai eu souvent l'occasion de constater que la réaction entre la solution décinormale d'iode et la liqueur de Fowler alcalinisée par le bicarbonate de soude, et additionnée d'une solution d'amidon, s'effectue très rapidement et nettement ; la fin de la réaction — surtout si on emploie une solution fraîchement préparée d'amidon — est facile à saisir. Par contre, dans la solution d'émétique, alcalinisée par du carbonate d'ammoniaque, il est très difficile de reconnaître avec certitude la fin de la réaction ; chacune des dernières gouttes de la solution d'iode ajoutée provoque une coloration bleue qui ne disparaît que lentement, et il faut attendre assez longtemps que la fin de la réaction soit terminée, et que la coloration reste constante.

Cette circonstance m'a décidé à soumettre cette question à une étude plus approfondie, et à rechercher jusqu'à quel point est exacte l'assertion de Mohr.

Si l'on songe que l'arsenic, et surtout l'antimoine, ne revêtent pas un caractère négatif très prononcé, mais se rapprochent sous beaucoup de rapports des métaux ; que ces deux éléments se placent à la limite même qui marque pour ainsi dire le passage des métalloïdes aux métaux; et que finalement, les oxydes de ces éléments jouent le rôle d'acides par rapport aux bases fortes, l'extension à ces deux éléments de la thèse de Mohr peut, jusqu'à un certain point, sembler arbitraire.

Le fait que, dans le dosage de l'émétique, la réaction ne se terminait que très lentement, semblait encore corroborer ma manière de voir. En admettant celle-ci, on devait s'attendre à ce que le dosage volumétrique de l'arsenic et de l'antimoine pût aussi réussir en présence d'un acide fort.

Le tout était de choisir un oxydant convenable. Après quelques essais préliminaires, je me suis arrêté au brome qui — comme le chlore et l'iode — est un oxydant effectif, surtout à l'état naissant. Mes expériences ont confirmé la supposition énoncée plus haut. Avec une solution décinormale de bromate de potasse, j'ai obtenu en liqueur acide des résultats qui ne laissent rien à désirer.

Ma méthode consiste à dissoudre dans le liquide à essayer une quantité suffisante de bromure de potassium, à aciduler par de l'acide chlorhydrique à 10 °/₀ étendu, à ajouter une goutte d'une solution d'orangé de méthyle à 1 pour 1000, et à doser avec une solution décinormale de bromate de potasse ($KBrO^3$) en agitant continuellement, jusqu'à disparition complète de la coloration rose. La fin de la réaction est très nette. La dernière goutte de bromate de potasse fait disparaître la coloration du liquide, et si l'on ajoute une goutte de trop, le liquide se colore en jaune, par suite de la mise en liberté de brome.

(L'auteur a opéré un grand nombre de dosages sur de la liqueur de Fowler, et sur des solutions d'émétique de force connue, et a obtenu des nombres très concordants. Il consigne ses résultats dans deux tableaux que nous croyons inutile de reproduire).

En soumettant ma méthode à des essais variés, je suis arrivé à la simplifier quelque peu. Il était à prévoir que la réaction entre le bromate de potasse et l'arsenic ou l'antimoine, pourrait aussi avoir lieu en l'absence de bromure de potassium. J'ai trouvé, en effet, qu'elle se passe très facilement, et d'une manière encore plus nette qu'en présence de bromure de potassium. Ce fait tient à ce que l'acide bromique cède facilement son oxygène aux corps oxydables, pour se réduire à l'état d'acide bromhydrique

$$2KBrO^3 + 2HCl + 3As^2O^3 = 2KCl + 2HBr + 2As^2O^5$$

ou

$$2KBrO^3 + 2HCl + 3Sb^2O^3 = 2KCl + 2HBr + 3Se^2O^5$$

On peut encore se représenter la réaction de telle sorte que, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bromate de potasse (ou sur l'acide bromique mis en liberté), il se forme du chlore et du brome qui effectuent l'oxydation :

$$KBrO^3 + 6HCl = KCl + 3H^2O + 5Cl + Br$$

Quelle que soit la marche de la réaction, le résultat est le même : les trioxydes d'arsenic, et d'antimoine sont transformés dans les pentoxydes correspondants.

J'ai fait un très grand nombre d'expériences dans le but de vérifier l'exactitude de ma méthode simplifiée, et j'ai toujours obtenu des résultats très concordants.

Dans des morceaux de trioxyde d'arsenic pur (provenant de chez Schorm, à Vienne), j'ai découpé le noyau transparent, et à l'aide de ce produit, j'ai préparé une liqueur de Fowler à 1 p. 100 rigoureusement exacte. 10 centimètres cubes de cette solution ont été prélevés pour chaque dosage au moyen de la même pipette jaugée, et versés dans une fiole bouchée à l'émeri. Le poids des différents essais était sensiblement le même, la différence ne dépassant jamais 0gr001.

La solution décinormale de bromate de potasse a été préparée avec du bromate fraîchement recristallisé et desséché à 110° c.; 2 gr. 7850 de $KBrO^3$, (le dixième du poids moléculaire

calculé à l'aide des poids atomiques donnés par Ostwald) ont été dissous dans 1,000 centimètres cubes d'eau.

L'émétique tartrique a été préparé au laboratoire de l'Université de Buda-Pesth, et a été purifié par recristallisation réitérée. Comme poids moléculaire, j'ai pris le nombre 664,8 (d'après les tableaux d'Ostwald).

Les fioles jaugées, les pipettes et les burettes ont été fournies par la maison Geissler, Muller successeur, à Bonn. Tous les instruments jaugés ont été préalablement vérifiés.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. — Liqueur de Fowler (contenant 1 0/0 As^2O^3).

	Poids de l'essai. — Grammes.	Acide chlorhydrique à 10 0/0 ajouté. — Centimètres cubes.	Solution de $KBrO^3$ nécessaire pour l'oxydation. Calculé. c. c.	Trouvé. c. c.
1	10.1745	20	20.56	20.58
2	10.1745	10	20.56	20.58
3	10 1745	10	20.56	20.58
4	10.1735	10	20.56	20.58
5	10.1755	10	20.56	20 58
6	10.1750	10	20.56	20.62

L'essai n° 6 a été fait en présence de 1 gramme de bromure de potassium, d'après la méthode exposée plus haut. Il a donné une différence entre le nombre trouvé et la théorie un peu plus forte (0cc.06 que les cinq premiers (0cc.02).

La concordance entre les résultats obtenus dans ceux-ci est évidente.

II. — Emétique tartrique.

	Poids de l'essai. — Grammes.	Eau employée pour la dissolution. — Centimètres cubes.	Acide chlorhydrique à 10 0/0 ajouté. — Centimètres cubes.	Solution de $KBrO^3$ nécessaire pour l'oxydation. Calculé. c. c.	Trouvé. c. c.
1	0.3324	10	25	20.00	20.00
2	0.3324	10	25	20.00	20 00
2	0 3324	10	25	20.00	20.00
4	0.3324	10	25	20.00	20.06

La différence entre la théorie et le nombre obtenu est presque nulle dans les trois premiers essais. Dans le n° 4, fait d'après la première méthode (en présence de 1 gramme de bromure de potassium), elle est de 0cc.06. Quand on opère sur l'émétique, il faut aciduler par 25cc. d'acide chlorhydrique, pour redissoudre le précipité qui se forme au début.

Ces résultats montrent que la deuxième méthode est plus exacte, parce que la fin de la réaction est plus facile à observer. Un dixième de goutte de la solution de bromate suffit pour faire disparaître la coloration du liquide.

Cette méthode, non seulement donne des résultats plus exacts, que la méthode officinale, mais elle permet encore de supprimer la solution décinormale d'iode, qui n'existe dans les pharmacopées que pour le dosage de la liqueur de Fowler et de l'émétique tartrique. En outre, cette solution est beaucoup moins stable que la solution de bromate de potasse. Ma méthode présente encore cet avantage qu'elle permet d'employer comme indicateur une solution d'orangé de méthyle qui est très stable, au lieu de la solution d'amidon qu'il faut préparer pour chaque essai.

Je me réserve d'étudier jusqu'à quel point ma méthode peut être utilisée pour le dosage des autres composés de l'arsenic et de l'antimoine.

Sur la recherche des nitrites dans les urines.

Par M. le Dr Adolf Jolles.

(*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXXII, p. 762).

Comme réactif très sensible pour la recherche des nitrites dans les urines, on indique généralement l'iodure de potassium et l'empois d'amidon, en présence d'acide sulfurique étendu. Ce réactif est, en effet, très sensible quand il s'agit de l'eau, mais, pour l'essai des urines, il ne mérite pas ce qualificatif. La raison en réside dans ce que — comme je l'avais constaté depuis longtemps (1) — l'urine renferme tout une série de substances normales et pathologi-

(1) *Wiener medicinische Wochenschrift*, N° 16, Année 1890.

ques qui sont susceptibles d'absorber de l'iode. Les substances normales qui absorbent l'iode sont : 1° L'acide urique ; 2° les matières colorantes de l'urine, et notamment l'urobiline ; 3° les produits de putréfaction aromatiques, et notamment les phénols.

Parmi les substances pathologiques de l'urine, qui sont douées de la même propriété, je citerai les matières colorantes de la bile et les acides biliaires, l'albumine, le sang et le sucre.

Si l'on tient compte de ce que, dans un liquide foncé, et en présence d'une trace de nitrites, la réaction de l'iode ne se manifeste qu'au bout d'un certain temps, il devient évident que, dans le même espace de temps, des composés autres que l'amidon peuvent absorber l'iode, et empêcher la réaction entre ces deux dernières substances.

La limite de sensibilité de la réaction iodure de potassium-amidon n'est pas constante pour les urines, mais dépend de sa teneur en substances, normales et pathologiques, capables d'absorber l'iode.

L'expérience suivante montre jusqu'à quel point cette réaction peut, à l'occasion, devenir peu sensible.

A un échantillon d'urine, dont voici la composition et les propriétés :

Densité à 15°	1.024	
Réaction	Acide.	
Urée	25.78	(pour 1000).
Acide urique	1.61	—
Acide sulfurique total	2.93	—
Chlorure de sodium	8.70	—
Anhydride phosphorique combiné aux terres 0.47 / — — alcalis 0.13	1.60	—
Albumine	0.21	
Sucre	0.70	
Matières colorantes biliaires	Forte proportion.	
Indigo	Proportion exagérée.	

on a ajouté de petites quantités d'une solution de nitrite, dont la teneur exacte en anhydride azoteux avait été déterminée volumétriquement, et une solution d'iodure de zinc-amidon. La coloration bleue ne s'est produite que lorsque la quantité de nitrite ajoutée a atteint 0gr. 003 de Az^2O^3.

Il en résulte que l'essai à l'iodure de potassium-amidon peut quelquefois ne pas accuser dans l'urine des quantités de nitrite qui soient susceptibles d'être déterminées quantitativement. Bien que des cas de cette nature soient relativement rares, il faut cependant ne pas oublier que la recherche doit surtout avoir pour but de déceler les moindres traces de nitrites dans les urines, vu que, introduits dans l'économie, ces sels sont toxiques, même en quantités très minimes. Si l'essai à l'iodure de potassium-amidon donne un résultat négatif, il faut donc avoir recours à un autre réactif plus sensible.

En nous basant sur les résultats d'un grand nombre d'expériences, nous pouvons préconiser, comme un réactif très sensible, l'acide sulfanilique et le sulfate d'α-naphtylamine. Le mode opératoire est le même que dans la recherche des nitrites dans l'eau (1), mais il importe de décolorer l'urine, avant de la soumettre à l'essai. A cet effet, on fait chauffer à 40°, dans une fiole d'Erlenmeyer, 120 centimètres cubes environ de l'urine à essayer, on ajoute une petite quantité de noir animal, on agite bien et on filtre. Si le noir animal est de bonne qualité, et l'urine pas trop concentrée, la portion filtrée est tout à fait incolore. Dans le cas où elle conserve, après la première opération, une coloration jaune, on ajoute de nouveau du noir animal, on agite et on filtre. Il va de soi qu'il faut s'assurer que le noir animal est exempt de nitrite. 100 centimètres cubes de l'urine décolorée sont placés dans un gobelet bouché à l'émeri, et l'essai est opéré comme à l'ordinaire.

Les expériences suivantes montrent le degré de sensibilité de cette réaction :

I. — 100 centimètres cubes d'urine décolorée contenaient 0gr. 000128 de Az^2O^3. L'essai a été acidulé par l'acide sulfurique, additionné de 1 centimètre cube d'acide sulfanilique, et au bout de quelques minutes, traité par 1 centimètre cube d'α-naphtylamine ; après quoi, le gobelet a été bien bouché et abandonné à lui-même.

Réaction : coloration rouge rosé intense.

II. — 100 centimètres cubes d'urine décolorée renfermaient 0gr. 000064 de Az^2O^3.

Réaction : coloration rose marquée.

III. — 100 centimètres cubes d'urine renfermaient 0gr. 000032 de Az^2O^3.

Réaction : faible coloration rose (au bout de 25 minutes).

Comme méthode très sensible pour la recherche des nitrites dans les urines, on peut encore recommander la réaction de Schäffer, qui a été récemment proposée par Deventer (2),

(1) *Berichte*, t. XII, p. 427 ; *Zeitschr. f. analyt. Ch.*, t. XVIII, p. 597.
(2) *Berichte*, t. XXVI, p. 589.

pour la recherche qualitative à froid des nitrites à côté des nitrates. Cette réaction est basée sur l'observation, faite par Schäffer, que par l'addition de quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, et d'une petite quantité d'acide acétique à une solution très étendue d'azotite de potasse, il se produit une coloration jaune intense.

D'après mes recherches personnelles, cette réaction peut très bien être utilisée pour la recherche des nitrites dans les urines, si l'on opère comme il suit :

10 centimètres cubes environ de l'urine à essayer sont décolorés par du noir animal, et 3 à 4 centimètres cubes du liquide incolore sont additionnés de leur volume d'acide acétique étendu (1 : 10) et de 2 ou tout au plus de 3 gouttes d'une solution étendue (1 : 20) de ferrocyanure de potassium. En présence de nitrites, on peut observer l'apparition de la coloration jaune caractéristique. Avec une teneur de 0gr. 000045 Az^2O^3, dans 100 centim. cubes d'eau, nous n'avons encore pu constater une coloration jaune distincte. Si l'on n'est pas sûr de la coloration, il est bon d'opérer la même réaction avec de l'eau distillée, et de comparer les deux essais.

D'après la réaction de Schäffer, élucidée par Deventer :

$$2K^4FeCy^6 + 2HAzO^2 + 2CH^3COOH = K^6Fe^2Cy^{12} + 2CH^3COOH + 2AzO + 2H^2O$$

une molécule de ferrocyanure correspond à une molécule d'acide nitreux, et l'azote de cet acide est entièrement transformé en bioxyde d'azote.

Suivant Deventer, cette décomposition serait quantitative. Il décrit un procédé suivant lequel on mesure dans l'eudiomètre le bioxyde d'azote mis en liberté par l'action du ferrocyanure de potassium et de l'acide acétique sur les nitrites. Les résultats favorables obtenus par Deventer m'ont décidé à employer le même procédé, pour le dosage quantitatif des nitrites dans les urines. A cet effet, j'ai d'abord préparé une solution étendue de nitrite de potasse, dont la teneur exacte en anhydride azoteux a été déterminée par titrage avec le permanganate de potasse.

1 centimètre cube de la solution de nitrite de potasse correspondait à 0gr. 0154 de Az^2O^3.

Avec cette solution, j'ai fait de nombreuses expériences, en cherchant à déterminer, par le procédé Deventer, sa teneur en nitrite. Les résultats étaient loin d être satisfaisants. Non seulement, ils ne concordaient pas avec les nombres obtenus par titrage, mais encore ils différaient considérablement les uns des aûtres. Je ne citerai pour preuve que les analyses suivantes :

4 centimètres cubes de la solution exactement titrée de nitrite de potasse ont été décomposés dans l'eudiomètre avec une solution concentrée de ferrocyanure de potassium, et de l'acide acétique.

4 centimètres cubes de la solution de nitrite de potasse renfermaient.		0gr. 0616 Az^2O^3.
Trouvé, d'après Deventer :	I. —	0gr. 0616 —
	II. —	0gr. 0306 —

Malgré le résultat défavorable obtenu avec les nitrites en solution aqueuse, j'ai fait des expériences avec l'urine normale, en y ajoutant des quantités déterminées de la solution titrée de nitrite de potasse, et déterminant la teneur en anhydride azoteux, suivant Deventer. Les résultats étaient tellement mauvais qu'il faut absolument renoncer à utiliser la méthode de Deventer pour le dosage quantitatif des nitrites dans les urines.

Pour cette dernière opération, il ne nous reste que la réaction colorimétrique de Trommsdorff. Cependant, pour éviter autant que possible les erreurs signalées plus haut, il faut opérer en liqueur décolorée, et le plus rapidement possible, étant donné que les constituants de l'urine susceptibles d'absorber l'iode exercent une influence d'autant plus préjudiciable que la réaction dure plus longtemps. C'est aussi pour cette raison que le nombre de centimètres cubes de la solution d'iodure de zinc-amidon, nécessaires pour provoquer la coloration, varie — pour une même teneur en nitrites — avec la composition de l'urine.

Conclusions

I. — La méthode basée sur l'emploi de l'acide sulfurique étendu, en présence d'une solution d'iodure de potassium et d'une solution d'amidon, ne possède pas une sensibilité suffisante pour la recherche des nitrites dans les urines, vu que celles-ci renferment normalement ou dans des cas pathologiques, des substances susceptibles d'absorber l'iode, et d'empêcher la coloration de se produire.

II. — Le procédé le mieux approprié à la recherche des nitrites dans les urines, consiste à employer l'acide sulfanilique et le sulfate d'α-naphtylamine. La limite de sensibilité est située aux environs de 0gr. 000032 Az^2O^3 pour 100 centimètres cubes.

III. — La réaction dite de Schäffer (ferrocyanure de potassium et acide acétique), peut aussi servir pour la recherche qualitative des nitrites dans les urines. La limite de sensibilité

est de 0gr. 000045 Az^2O^3 pour 100 centimètres cubes d'urine. Le dosage quantitatif, par le procédé Deventer, donne des résultats peu satisfaisants.

IV. — La seule méthode susceptible de donner des résultats plus ou moins *approximatifs* dans le dosage quantitatif des nitrites, est la méthode colorimétrique de Trommsdorff.

Dosage du fer dans les cendres animales et végétales.

Par M. M. Ripper.

(*Chemiker-Zeitung*, 31 janvier 1894.)

Le dosage exact des petites quantités de fer contenues dans les cendres végétales et animales exige, par les méthodes gravimétriques actuellement en usage, un temps assez considérable. Cependant, à en juger par les données que l'on trouve dans tout une série d'ouvrages spéciaux sur l'analyse des cendres végétales, etc., la détermination gravimétrique du fer serait une opération des plus simples, et des plus faciles à effectuer. Ces ouvrages recommandent, pour la plupart, de neutraliser par l'ammoniaque la solution chlorhydrique des cendres, de traiter par l'acetate d'ammoniaque (ou bien neutraliser par de l'acide acétique l'ammoniaque en excès), de chauffer à une douce chaleur, de séparer par filtration le phosphate de fer précipité, de laver, de sécher et de peser. Quant à l'alumine (constituant invariable des cendres végétales), et aux phosphates alcalino-terreux, qui sont précipités en même temps que le phosphate de fer, on n'en tient tout simplement aucun compte. L'auteur d'un opuscule assez répandu va même jusqu'à conseiller de laver à l'eau *froide* les phosphates de fer et d'alumine précipités ! Or, le phosphate de fer est assez soluble dans l'eau froide.

Les nombres suivants montrent jusqu'à quel point peuvent diverger les résultats des analyses, faites sur une seule et même substance, d'après les méthodes en question. Dans la cendre provenant de l'incinération de 100 centimètres cubes de cidre, on a trouvé :

I. 0,0124 0/0 de Fe^2O^3 ; II. 0,0168 0/0 de Fe^2O^3 ; III. 0,0270 0/0 de Fe^2O^3.

Le véritable teneur en fer, déterminée par la méthode gravimétrique la plus exacte, et par la méthode volumétrique qui sera décrite plus loin, était de 0,0206 °/₀ de Fe^2O^3. Que les résultats de cette nature dépassent les limites du permis, on en conviendra aisément. Mais, étant donné que le dosage gravimétrique exact (précipitation à l'état de phosphate de fer, redissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par le sulfure d'ammonium, pesée à l'état d'oxyde ferrique) est beaucoup trop circonstancié, ce n'est qu'à l'emploi non contrôlé des méthodes mentionnées plus haut, qu'il faut attribuer le fait qu'on ne se sert pas depuis longtemps de l'une des nombreuses méthodes volumétriques pour le dosage du fer dans les cendres. Cela est d'autant plus extraordinaire, que le choix d'une méthode volumétrique appropriée n'offre aucune difficulté.

La détermination volumétrique du fer, qui va être décrite, repose sur les modifications apportées par Schwarzer (1) à la méthode qui consiste à doser l'iode mis en liberté de l'acide iodhydrique par le perchlorure de fer. Le procédé de Schwarzer n'a été employé jusqu'à présent, que pour le dosage de quantités relativement considérables de fer. Il a donc fallu établir les conditions dans lesquelles peuvent être déterminées par cette méthode des quantités de fer aussi minimes que celles qui sont, pour la plupart, contenues dans les plantes.

Schwarzer opère la réduction du chlorure ferrique par l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium, non dans une petite fiole à pression, comme on le fait d'ordinaire, mais simplement dans un verre de Bohême couvert d'un verre de montre, en chauffant de 50 à 60°. Il affirme que, dans ces conditions, pas une trace d'iode ne se perd par volatilisation. D'autre part, pour accélérer la réduction, il emploie un excès d'iodure de potassium. Comme déjà par l'action de l'acide chlorhydrique seul, (de même que par l'action de la plupart des acides), sur l'iodure de potassium en excès, il y a mise en liberté d'iode, bien qu'en quantité minime, j'ai dû tout d'abord déterminer les limites dans lesquelles la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium ne donne pas encore lieu à une mise en liberté d'iode. A cet effet, j'ai chauffé à 60° au bain-marie pendant 15 minutes, dans une petite fiole à pression, une quantité determinée d'iodure de potassium avec des quantités variables d'acide chlorhydrique, et après avoir laissé refroidir, j'ai recherché l'iode par l'addition d'une solution d'amidon et, le cas échéant, dosé cet élement par une solution centinormale d'hyposulfite de soude. Voici les résultats obtenus :

---

(1) *Journal für prakt. Ch.*, 1871, t. III, p. 139.

Première série d'expériences.

1	0 gr. 1 KI	+ 20 c. c. H^2O	+ 0 c. c. 1 HCl (33 0/0).	Pas d'iode mis en liberté.
2	0 1	+ 20	+ 0 2 —	— —
3	0 1	+ 20	+ 0 3 —	— —
4	0 1	+ 20	+ 0 4 —	— —
5	0 1	+ 20	+ 0 5 —	— —
6	0 1	+ 20	+ 1 0 —	— —
7	0 1	+ 20	+ 1 5 —	0 gr. 0018 d'iode. —
8	0 1	+ 20	+ 2 0 —	0 0090 —

Il en résulte que, pour 0 gr. 1 d'iodure de potassium, qui peut réduire 0 gr. 045 de fer, on peut employer sans inconvénient 1 c. c. d'acide chlorhydrique à 33 0/0. Cette quantité d'iodure de potassium serait déjà suffisante pour effectuer la réduction dans la plupart des cas. Mais, étant donné que la présence de plus grandes quantités d'iodure de potassium, accélère la réduction, et diminue la volatilisation de l'iode (comme il ressort des expériences que j'ai faites avec M. le professeur Meincke), il était nécessaire d étudier l'influence de quantités variables d'iodure de potassium sur une seule et même quantité d'acide chlorhydrique.

Deuxième série d'expériences.

1	0 c. c. 3 HCl (à 33 0/0)	+ 20 c. c. H^2O	+ 0 gr. 10 KI	Pas d'iode mis en liberté.
2	0 3	+ 20	+ 0 16	— —
3	0 3	+ 20	+ 0 82	— —
4	0 3	+ 20	+ 0 99	— —
5	0 3	+ 20	+ 1 51	0 gr. 0009 d'iode —
6	0 3	+ 20	+ 2 02	0 0017 —

Troisième série d'expériences.

1	0 c. c. 5 HCl (à 33 0/0)	+ 20 c. c. H^2O	+ 0 gr. 25 KI	0 gr. 0018 d'iode mis en liberté.
2	0 5	+ 20	+ 0 66	0 0025 — —
3	0 5	+ 20	+ 1 23	0 0025 — —

On peut donc aller jusqu'à 1 gr. 5 d'iodure de potassium pour 0 c.c. 3 d'acide chlorhydrique à 33 0/0, sans qu'il y ait mise en liberté d'iode (Il va de soi que l'iodure de potassium doit être exempt d'acide iodique)

Après avoir établi les quantités respectives d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, qui pouvaient être employées sans inconvénient, j'ai préparé une solution de chlorure ferrique pur qui, d'après trois dosages gravimétriques concordants, contenait dans 10 cent. cubes 0 gr. 0055 de Fe^2O^3. Des portions de 5, 10 et 15 centimètres cubes de cette solution ont été traitées par 1 gr. d'iodure de potassium 0 c.c. 3 d'acide chlorhydrique, et une quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume à 20 c.c. Le tout a été chauffé de 50 à 60° dans un verre de Bohême couvert d'un verre de montre. L'iode mis en liberté a été titré par une solution centinormale d'hyposulfite de soude. Les résultats suivants ont été obtenus :

Quatrième série d'expériences.

5 c. c. de la solution ferrique ont donné	0 gr. 00270	Fe^2O^3 au lieu de	0 gr. 00275	Fe^2O^3
5 — — —	0 00271	— —	0 00275	—
5 — — —	0 00273	— —	0 00275	—
5 — — —	0 00275	— —	0 00275	—
10 — — —	0 00548	— —	0 00550	—
10 — — —	0 00547	— —	0 00550	—
10 — — —	0 00550	— —	0 00550	—
10 — — —	0 00552	— —	0 00550	—
20 — — —	0 01100	— —	0 01100	—
20 — — —	0 01089	— —	0 01100	—
20 — — —	0 01110	— —	0 01100	—
20 — — —	0 01090	— —	0 01100	—

Après le dosage, tous les essais ont donné une faible coloration rougeâtre par le sulfocyanure de potassium. Mais, par des dosages colorimétriques comparatifs, j'ai trouvé que cette coloration équivalait à peine à 0 gr00002 de Fe^2O^3. J'ai également constaté que la réduction était déjà complète au bout de 5 minutes, et que, même après une demi-heure d'échauffement de 50 à 60°, il n'y a pas eu de perte appréciable d'iode par volatilisation.

En face de cette concordance entre les résultats obtenus par la méthode iodométrique, et ceux obtenus par la méthode gravimétrique la plus exacte, il ne me restait qu'à étudier l'influence des différents constituants de la cendre sur la mise en liberté de l'iode.

Le moyen le plus sûr et le plus rapide d'arriver à ce but, consistait à déterminer le fer dans des cendres de différentes provenances, par la méthode volumétrique et par une méthode gravimétrique exacte, d'autant plus que les formes de combinaison des composés

isolés de la cendre sont insuffisamment connues. (Si on a affaire à des cendres qui renferment des quantités appréciables de manganèse, cette méthode ne peut être employée). Dans le dosage du fer par la méthode volumétrique, la principale condition est d'avoir cet élément à l'état d'un sel ferrique et, pour cette raison, le fer contenu dans la cendre doit d'abord être oxydé. Après de nombreuses recherches, je suis arrivé à la conclusion que l'eau oxygénée exempte d'acide azotique est l'oxydant qui convient le mieux à cette opération.

Le mode opératoire suivant a été adopté :

La cendre complètement blanche est traitée, dans le vase même qui a servi à l'incinération, par l'acide chlorhydrique à chaud, et la solution obtenue est transvasée dans une petite capsule de porcelaine. Pour rincer le vase, il ne faut employer que très peu d'eau. A cette solution, on ajoute 3 à 4 centimètres cubes d'eau oxygénée exempte d'acide azotique et on évapore à siccité au bain-marie. La masse cristalline obtenue, qui renferme la totalité du fer à l'état de perchlorure, est traitée par 3 dixièmes de c. c. d'acide chlorhydrique à 33 0/0, et transvasée dans un verre de Bohême de 150 centimètres cubes de capacité. On ne doit pas employer plus de 20 centimètres cubes d'eau pour transvaser la masse et rincer la capsule. Le liquide obtenu est additionné de 1 gr. à 1 gr.5 d'iodure de potassium solide, le verre est couvert d'un verre de montre, et chauffé sur une plaque d'amiante de 5 à 10 minutes à 60°. Dans cet espace de temps, la totalité du fer se trouve réduite. L'iode mis en liberté est titré, après addition d'empois d'amidon et de 100 centimètres cubes d'eau froide, par une solution centinormale d'hyposulfite de soude, dont le titre a été établi sur une solution d'iodure de potassium de force connue.

Dans la méthode gravimétrique, le fer a été précipité à l'état de phosphate, dissous dans l'acide chlorhydrique, neutralisé, précipité par le sulfure d'ammonium, redissous dans l'acide chlorhydrique, précipité par l'ammoniaque, et, après séparation de la silice, pesé à l'état de Fe^2O^3.

Les cendres suivantes ont été analysées d'après ces méthodes, au point de vue de leur teneur en fer :

Cinquième série d'expériences.

	Méthode gravimétrique.	Méthode iodométrique.	Différence.
Cendres de :			
100 c. c. de cidre...............	0 gr. 0206	0 gr. 0206	0
100 gr. de feuilles de tabac.....	0 2130	0 2145	+ 0 gr. 0015
100 gr. de farine de blé........	0 0044	0 0042	− 0 0002
100 c. c. de vin blanc	0 0014	0 0014	0
100 c. c. de vin rouge..........	0 0023	0 0024	+ 0 gr. 0001
100 gr. de peptone de viande...	0 0156	0 0156	0

La concordance entre les résultats de ces deux méthodes ne laisse rien à désirer.

Le dosage du fer dans les cendres par la méthode iodométrique n'exige que 1 à 2 heures, tandis que la méthode gravimétrique exige autant de jours, si l'on veut arriver à des résultats aussi précis. Je me sers de la première méthode depuis longtemps, et toujours je n'ai eu qu'à m'en louer.

A. BACH.

Note sur le dosage industriel de l'acide borique dans les boronatrocalcites

Par M. G.-A. Le Roy

(*Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*).

Le dosage industriel de l'acide borique, contenu dans les minerais complexes tels que les boronatrocalcites (hydroboracites, hydroborocalcites), d'où l'extrait actuellement l'industrie, présente certaines difficultés analytiques.

Cependant, les traités d'analyse chimique ne relatent à ce sujet que des méthodes longues et délicates, ou ne donnent que des détails insuffisants (1). En effet, les méthodes de détermination, soit pondérales (hydrofluoborate, éther méthylborique, borate ammoniaco-magnésien), soit volumétriques (borate manganeux) (2) sont trop délicates pour être utilisées industrielle-

(1) On trouve même quelquefois indiqué de doser l'acide borique « par reste ». Ce procédé de dosage par reste, en plus des chances d'erreur qu'il comporte toujours, est dans ce cas spécial, à peu près impraticable. En effet, dans l'analyse des boronatrocalcites, on se heurte surtout aux difficultés que présente le dosage rigoureux de l'eau de combinaison ; les chiffres obtenus ne sont pas constants. Le départ des dernières traces d'eau ne s'effectuant qu'à haute température, il y a vraisemblablement production de réactions secondaires entre les différents composants des boronatrocalcites, et ces réactions faussent les résultats. J'ai essayé, mais en vain, d'obvier à cette difficulté, en opérant la calcination, en présence d'un poids connu de chaux, ou mieux, de magnésie anhydre employée en grand excès.

(2) Smith. — *American Chem. Journal* IV — 279.

ment. Enfin, le dosage acidimétrique, en présence d'un indicateur, n'est que sommairement indiqué dans ces ouvrages.

Je me propose de combler ici cette lacune, en donnant les détails d'une méthode de dosage acidimétrique spécialement combinée pour la détermination de la richesse en acide borique des boronatrocalcites, ou « Tizas » du commerce.

Mais d'abord, je dois rappeler qu'antérieurement, Gay-Lussac employait comme indicateur, pour ce genre de dosages, le tournesol, jusqu à coloration rouge-vineux. Le changement de teinte étant difficile à saisir, M. A. Guyard a proposé d employer l'hématoxyline ; mais ce nouvel indicateur n'offre pas d'avantages bien réels sur le tournesol, et il a l'inconvénient d'être facilement altérable (1). Plus récemment, M. Thomson, en Angleterre, et M. Joly, en France, ont indiqué l'emploi pour ce titrage acidimétrique de l Orangé n° III Poirrier. = Diméthylamidoazobenzolsulfonate d'ammonium (2).

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3AzH^4 \\ Az{=}AzC^6H^4Az(CH^3)^2 \end{array} \right.$$

Cet indicateur n'est pas influencé par l'acide borique. Il est donc facile, en dissolvant la substance dans un excès connu d'acide chlorhydrique titré, et au moyen d'une liqueur alcaline, en presence de l'Orangé III, en déterminant l'acide chlorhydrique resté libre après la réaction, de connaître la richesse en acide borique du minerai examiné. Toutefois, M. Joly fait lui-même observer que cette méthode si simple et si rapide n'est applicable qu'aux borates de chaux naturels à peu près purs, dont on connaît approximativement la composition chimique, par exemple les borates de chaux d'Asie Mineure (3). Tel n'est précisément pas le cas des boronatrocalcites ($Na^2Bo^4O^7.2CaBo^4O^7.18H^2O$), dans lesquels l acide borique se trouve combiné simultanément à la chaux et à la soude, en présence d'autres substances partiellement décomposables par l'acide chlorhydrique titré (silicates, aluminates, carbonates), etc.

En 1886, M. Engel a étudié l'emploi du bleu soluble Poirrier C. L. B. pour les analyses acidimétriques et alcalimétriques. Il a démontré que cet indicateur ne vire qu'après la neutralisation complète de BoO^2H.

En 1891, M. Parmentier a proposé une méthode de dosage de l'acide borique, basée sur l'emploi combiné de deux indicateurs. L'opération s'effectue en deux titrages, le premier en présence de l'Orangé III Poirrier, selon la méthode de M. Joly ; le second en présence du tournesol d'Orcine. Cette méthode est spécialement applicable au dosage de l'acide borique dans les eaux minérales.

Antérieurement, en 1888, M. Finot avait *verbalement* indiqué, dans la séance du 7 décembre de la Société chimique de Paris, un procédé pour doser l'acide borique dans les borates naturels, au moyen de l Orangé n° II Poirrier. Il est regrettable que cette communication n'ait été que mentionnée dans le procès verbal de la séance.

La méthode que je vais décrire repose également sur l'emploi de cet Orangé n° II Poirrier, mais combiné avec celui de l'Orangé n° III.

Après une série d'essais comparatifs, j'ai été amené à reconnaitre la réelle supériorité, pour ces titrages, de l'Orangé n° II Poirrier : = β-naphtolazobenzine sulfonate de sodium ;

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3Na \\ Az{=}AzC^{10}H^6OH\ (\beta) \end{array} \right.$$

Sur le tournesol d'Orcine, le bleu soluble C. L. B. et l'Orangé n° I Poirrier = (α-naphtolazobenzinesulfonate de sodium).

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3Na \\ Az{=}AzC^{10}H^6OH\ (\alpha) \end{array} \right.$$

En effet, avec l'Orangé n° II, le changement de couleur est plus net, et ne passe pas par des teintes intermédiaires. Mais, dans tous les cas, quel que soit l'indicateur adopté, il est nécessaire *d'éliminer complètement au préalable toute trace des bases alcalino-terreuses ou autres*, qui, formant avec les indicateurs des laques diversement colorées, pourraient masquer la netteté du virage. En outre, il est indispensable d'opérer hors la présence de l'acide carbonique. Des quantités par trop considérables de sulfates ou azotates alcalins, ou encore de sels ammoniacaux, sont nuisibles.

---

(1) D'après la remarque de M. A. Guyard lui-même, il est indispensable de préparer la solution d'hématoxyline, quelques heures seulement avant de l'employer.

(2) W. R. Richardson. — Classification des couleurs dérivées de la houille. (The Journal of the Society of Dyers and Colourists).

(3) M. Thiercelin a cependant employé une méthode analogue, en présence de la teinture de tournesol, comme indicateur, pour déterminer la composition de nombreux échantillons de boronatrocalcites d'Amérique. Mais il admettait en principe, que tout l'acide borique contenu dans le minerai est combiné à la chaux, la soude étant uniquement à l'état de sulfate (glaubérite) Cette opinion est opposée à celle généralement admise ; aussi les résultats obtenus par cette méthode sont-ils fort discutables.

Voici les détails de la marche à suivre pour éliminer ces substances, et pour déterminer l'acide borique dans les boronatrocalcites du Chili.

On prélève 2,5 à 5 gr. de l'échantillon convenablement pulvérisé. On les attaque par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. (1) L'attaque est plus convenablement faite dans un ballon en verre dur, surmonté d'un réfrigérent ascendant, destiné à condenser la vapeur d'eau, qui entraîne quelquefois des traces sensibles d'acide borique. On chauffe. Après attaque complète, on laisse refroidir ; la majeure partie du sulfate de calcium formé se dépose, et cristallise dans la liqueur. On jette le tout sur un filtre. On lave les parties insolubles, SiO^2 et $CaSO^4$, avec de l'eau froide acidulée. La liqueur filtrée est neutralisée par NaOH, pour précipiter Fe^2O^3 et Al^2O^3, etc. On porte à l'ébullition pour rendre la précipitation complète. On filtre. On acidule par HCl en excès. On porte à l'ebullition, pour chasser CO^2. On laisse refroidir, et on complète un volume déterminé avec de l'eau bouillie (exempte de CO^2).

Sur le volume ainsi déterminé renfermant tout l'acide borique libre, plus un certain excès d'acide chlorhydrique, mélangé à des sulfates et chlorures alcalins, on prélève deux parts A et B, de 20 à 25cc chaque.

(A). — Détermination de l'acide chlorhydrique libre.

Les premiers 20 c.c. sont mis dans un vase de Bohême (dit vase à filtration chaude) placé sur une feuille de papier blanc. A côté se trouve un vase identique contenant 20 c.c. d'eau distillée. Dans chaque vase, on laisse tomber le même nombre de gouttes d'une solution à 10 °/₀ d'Orangé III Poirrier, en quantité suffisante pour teinter la liqueur-témoin en jaune-orangé. Puis, on titre la liqueur acide au moyen d'une liqueur normale de soude caustique. Le titrage est terminé au changement de teinte du rouge cerise au jaune, pareil à celui de la liqueur du vase-témoin. D'après le nombre de cent. cubes de soude normale employée, on calcule la quantité d'acide chlorhydrique libre.

(B) Détermination de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique libres.

On prélève de même 20c.c., et on opère de la même manière, mais en présence de l'Orangé n° II à la même dilution, jusqu'à la coloration rouge foncé, produite par la première goutte de soude en excès. Ce changement de teinte est, à la vérité, moins net que dans le titrage précédent, mais en s'aidant du vase-témoin, comme point de comparaison, et en opérant en pleine lumière, il n'y a pas d'erreur possible.

Je ferai observer qu'il est indispensable, dans ce second titrage, de ne se servir que d'une liqueur de soude *entièrement exempte de toute trace* de carbonate, de silicate ou d'aluminate ; en effet, l'Orangé n° II est influencé par ces sels, presque au même degré que par les borates, où il donne avec eux des laques colorées, comme je l'ai déjà fait remarquer La liqueur de soude ne peut être remplacée par une liqueur équivalente de potasse ou d'ammoniaque ; le virage de l'Orangé II n'a plus la même netteté en présence de ces alcalis, ou ne se produit pas.

Par différence entre les chiffres trouvés dans les titrages B et A, on calcule la quantité d'acide borique contenu dans l'échantillon, d'où l'on tire le pour cent en Bo^2O^3 renfermé dans le minerai examiné.

La recherche de l'ammoniaque par le réactif de Nessler.

Par M. L.-L. de Koninck.

(*Bulletin mensuel de l'Association des Elèves des Ecoles spéciales de l'Université de Liège*, 1re année, p. 14, 1894.)

Il y a un an, ayant eu à m'assurer de la présence de traces d'ammoniaque dans le produit de la distillation d'un mélange alcoolique, mélange dans lequel j'avais de sérieuses raisons de croire à la présence de ce composé, j'eus recours comme d'habitude, au réactif de *Nessler*. Celui-ci ne m'ayant pas donné la réaction attendue, j'essayai le réactif dit de *Bohlig* (2) (chlorure mercurique) et j'obtins en effet une réaction manifeste.

Je répétai ces essais, en modifiant quelque peu les conditions de l'expérience, et toujours je constatai une influence marquée de l'alcool sur la sensibilité de la réaction.

N'attachant pas grande importance à cette observation, je ne fis aucun essai quantitatif et me contentai de la communiquer à mon illustre collègue, M. le Professeur *Frésénius*, dans une lettre que je lui adressai le 11 décembre 1892 lettre dont il publia un extrait en traduction dans la seconde livraison de 1893 de la *Zeitschrift für analytische Chemie* (3).

---

(1) L'attaque est facilitée par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique.

(2) Cette réaction est connue depuis très longtemps ; on la trouve indiquée déjà dans F. Accunt. (*A practical treatise on the use and applications of chemical tests*, 2e éd. 1818), qui l'attribue à F. Brande).

(3) *Zft f. anal. Ch.* XXXII, 188, 1893.

Quelque temps après, M. *B. Neumann* (1) contesta l'exactitude de mon observation. D'après lui, je me serais absolument trompé dans une expérience aussi simple et, contrairement à mes dires, le réactif de *Nessler* donnerait, pour des *traces* d'ammoniaque, une *réaction tout à fait nette* (ganz deutliche Reaktion), aussi bien dans l'eau pure, que dans l'eau contenant 1 à 50 °/₀ d'alcool ; il donnerait encore une *réaction nette* (deutliche Reaktion) dans l'alcool absolu.

L'auteur a donc obtenu, constatons-le en passant, une différence appréciable, en opérant en solution alcoolique. Il attribue le résultat de mes essais à l'emploi d'un réactif mal préparé, ou altéré par une trop longue conservation. Cela n'expliquerait pas les différences que j'avais obtenues, en opérant parallèlement sur des solutions aqueuses, et sur des solutions alcooliques.

Il est vrai que dans la petite note parue dans la *Zeitschrift für analytische Chemie*, il n'était pas fait mention de ces essais. En outre, il y a eu une confusion, d'ailleurs fort compréhensible, dans le sens attribué au mot *alkoholisch*, traduction du mot alcoolique, que j'avais employé pour désigner les solutions sur lesquelles j'avais opéré ; j'entendais par là des solutions d'ammoniaque *dans l'alcool*, tandis que mon honorable contradicteur l'a compris comme ayant le sens : *contenant de l'alcool*.

Il n'en reste pas moins acquis qu'il a obtenu une réaction *nette* pour des *traces* d'ammoniaque, avec une solution dans l'alcool absolu, alors que, selon moi, on n'obtenait pas de précipité brunâtre d'oxyamidoiodure mercurique, pas même une coloration de ce genre.

Je me devais de vérifier si, oui ou non, je m'étais trompé. Cette fois, il était indispensable d'opérer quantitativement, pour ainsi dire, et de ne pas me contenter d'indications vagues et incomplètes, insuffisantes pour permettre de répéter les essais dans des conditions identiques.

Que faut-il entendre par *des traces* d'ammoniaque ? Quelle différence y a-t-il entre une réaction *nette*, et une réaction tout à fait nette ? Quelle proportion de réactif de Nessler *M. Neumann* a-t-il employée ?

Rien de tout cela n'est précisé.

Mon collègue ayant dit que le réactif employé par moi pouvait laisser à désirer (2), j'ai pris soin, cette fois, de le préparer moi-même, et de l'employer immédiatement.

Frésénius donne deux formules pour la préparation du réactif de *Nessler* ; l'une (3) indique l'emploi direct de l'iodure mercurique : l'autre, celle indiquée par *M. Neumann* (4), fait usage du chlorure ; dans la première, il y a 2 gr. d'iodure potassique pour 50 à 55 c. c. de réactif environ, soit 35 à 40 gr. par litre ; dans la seconde, il y a 35 gr. par litre également, mais la moitié est employée à transformer le chlorure mercurique en iodure ; il n'en reste donc que 17 gr. 5.

En présence de cette différence, j'ai cru devoir expérimenter avec les deux solutions.

Kubel-Tiemann donne encore une formule différente, analogue à la seconde ci-dessus ; je n'ai pas cru nécessaire de l'expérimenter.

J'ai opéré parallèlement avec une solution aqueuse de chlorure mercurique à 2 °/₀.

Je suis parti, pour mes essais, d'une solution *alcoolique* d'ammoniaque, titrant 0 gr. 00860 de AzH^3 par cent. cube. 10 c.c de cette solution ont été dilués à 500 c. c., d'une part par de l'eau, d'autre part par de l'alcool *absolu*. Ces deux solutions contenaient par conséquent chacune 0mg 172 d'ammoniaque par cent. cube ; elles étaient donc à très peu près 1/100 normales.

Le tableau de la page 524 donne les résultats de mes essais :

Ces résultats confirment donc absolument ce que j'ai dit antérieurement. Ils montrent que, pour des *traces* d'ammoniaque, c'est-à-dire dans le seul cas où l'on a recours au réactif de *Nessler* ce réactif ne donne, surtout s'il est préparé selon la formule préférée par *M. Neumann*, ni coloration, ni précipité brun. Ils montrent en outre (nos 13 à 26) que la réaction normale de *Nessler* se manifeste d'autant moins, que la solution contient une proportion d'alcool plus considérable, et que 1/6 d'alcool suffit pour modifier l'aspect du précipité mercurique.

Les essais nos 27 et 28 prouvent que la quantité de réactif employée dans les essais précédents est suffisante, et le n° 29, que le réactif de Nessler se trouble déjà par l'alcool absolu du *commerce*. Je suis porté à croire que ce trouble ne se produirait pas, si l'alcool était *chimiquement pur*.

Ainsi que je l'ai dit antérieurement (5), le chlorure mercurique réagit avec l'ammoniaque, aussi bien en solution alcoolique qu'en solution aqueuse ; mais la réaction est *considérablement moins sensible*, pour une même quantité d'ammoniaque, que la réaction normale de *Nessler*.

---

(1) *Chemiker Ztg.* XVII, 880, 21 juin 1893.

(2) Ayant fait usage de la solution préparée pour l'usage général du laboratoire, je ne puis garantir absolument sa valeur.

(3) *Analyse qualitative*, 5e éd. franc., p. 104. Dans cette formule, l'auteur emploie une *solution concentrée* de potasse ; en l'absence d'indication plus précise, j'ai fait usage d'une solution obtenue en dissolvant 1 partie en poids de potasse à l'alcool du commerce dans 2 parties d'eau.

(4) *Analyse quantitative*, 6e éd. franc., p. 718. La formule laisse le choix entre l'hydrate potassique et l'hydrate sodique ; j'ai employé la potasse.

(5) *Zeitschrift für analyt Ch.*, loc. cit.

NUMÉROS D'ORDRE	AMMONIAQUE alcoolique c. c.	AMMONIAQUE aqueuse c. c.	AMMONIAQUE en milligrammes.	ALCOOL c. c.	EAU c. c.	AMMONIAQUE par cent.cub. de mélange en milligrammes.	VOLUME en c. c. et nature du réactif employé (1).	RÉSULTATS — IMMÉDIATS	RÉSULTATS — APRÈS 24 HEURES DE REPOS
1	1	—	0.172	5	—	0.029	1/2 N_1	Trouble jaunâtre.	Dépôt jaunâtre.
2	1	—	»	5	—	»	1/2 N_2	Trouble blanc.	Léger dépôt jaunâtre.
3	—	1	»	—	5	»	1/2 N_1	Trouble brun normal, translucide.	Dépôt brun foncé.
4	—	1	»	—	5	»	1/2 N_2	Trouble très faible, liqueur brune transparente.	Léger dépôt brun foncé.
5	1	—	»	5	—	»	1 Hg	Léger trouble blanc immédiat.	Faible dépôt blanc, floconneux.
6	—	1	»	—	5	»	1 Hg	Trouble plus intense, plus lent à se produire.	— —
7	5	—	0.860	10	—	0 057	1 N_1	Précipité jaunâtre, intense.	Fort dépôt brunâtre, clair, surmonté d'une couche blanche.
8	5	—	»	10	—	»	1 N_2	Trouble blanchâtre, peu intense.	Dépôt jaune brunâtre, surmonté d'une couche blanche.
9	5	—	»	10	—	»	1 Hg	Trouble blanc, moins intense que nº 7.	Dépôt blanc.
10	—	5	»	—	10	»	1 N_1	Réaction normale très intense, liqueur opaque.	Fort dépôt brun clair.
11	—	5	»	—	10	»	1 N_2	— moins intense, liqueur légèrement transluc.	—
11'	—	»	»	—	»	»	2 N_2	Même résultat que nº 10.	Dépôt moins épais, mais plus foncé que le nº 10.
12	—	5	»	—	10	»	1 Hg	Trouble blanc, analogue au nº 9	Dépôt blanc.
13	1	—	0.172	5	—	0.029	1 N_1	Trouble jaunâtre.	Dépôt jaune sale, couche supérieure blanchâtre.
14	1	—	»	5	—	»	1 N_2	Trouble blanchâtre.	Dépôt blanchâtre.
15	—	1	»	5	—	»	1 N_1	Trouble jaune brunâtre.	Dépôt jaune brunâtre, couche supérieure jaunâtre pâle.
16	—	1	»	5	—	»	1 N_2	Trouble blanchâtre.	Dépôt blanchâtre.
17	—	1	»	4	1	»	1 N_1	Trouble jaune brunâtre.	Dépôt grisâtre, couche supérieure jaunâtre.
18	—	1	»	4	1	»	1 N_2	Trouble jaunâtre.	— —
19	—	1	»	3	2	»	1 N_1	Précipité brun clair.	Dépôt brun clair, —
20	—	1	»	3	2	»	1 N_2	Trouble jaune brunâtre.	Dépôt jaune brunâtre, —
21	—	1	»	2	3	»	1 N_1	Précipité brun clair.	Dépôt gris brunâtre, —
22	—	1	»	2	3	»	1 N_2	Trouble assez fort, brun très clair.	Dépôt brun clair, couche supérieure jaune.
23	—	1	»	1	4	»	1 N_1	Précipité immédiat, brun.	Dépôt brun rouge, —
24	—	1	»	1	4	»	1 N_2	Précipité plus lent, brun.	— légère couche supérieure jaune.
25	—	1	»	—	5	»	1 N_1	Réaction normale, liqueur translucide, brun intense.	Dépôt brun rouge pur.
26	—	1	»	—	5	»	1 N_2	— — —	Dépôt brun rougeâtre pur.
27	—	1	»	—	5	»	2 N_2	Même aspect que nº 26.	— —
28	1	—	»	5	—	»	2 N_2	Même aspect que nº 14.	Dépôt blanchâtre comme le nº 14.
29	—	—	0.000	5	—	0.000	1 N_1	Léger trouble blanc.	Faible dépôt blanchâtre.

(1) N_1 = Réactif de Nessler, 1re formule.
N_2 = — — 2e —
Hg = Chlorure mercurique en solution aqueuse à 2 0/0.

ALCALOÏDES — PRODUITS PHARMACEUTIQUES — ESSENCES — EXTRAITS

Sur les Alcaloïdes du Quinquina

Par **M. Ad. Claus**

(*Annales de Liebig*, 270, p. 233)

J'ai trouvé, il y a quatorze ans, en commun avec Büchner (1), que le monoiodoéthylate de cinchonidine est décomposé par une lessive aqueuse de potasse, avec formation d'une base tertiaire, ayant la constitution d'une éthylcinchonidine, et que de plus, ce monoiodoéthylate peut s'unir encore à une molécule d'iodure d'éthyle ; depuis lors, après avoir étendu ces deux réactions aux quatre principaux alcaloïdes de l'écorce de quinquina, je les ai poursuivies avec mes élèves dans des directions variées, afin de recueillir des éclaircissements sur la constitution des alcaloïdes du quinquina, et en particulier sur la fonction des atomes d'azote qu'ils renferment.

Nous allons décrire avant tout les combinaisons nouvelles obtenues dans ces recherches, effectuées en partie déjà depuis huit ou dix ans, mais encore inédites.

L'iodométhylate de quinidine (α) $[C^{20}H^{24}Az^2O^2.CH^3I + H^2O.]$ — Il se forme à froid, en abandonnant un mélange de quinidine finement pulvérisée et d'un peu plus d'une molécule d'iodure de méthyle en tube scellé à l'abri de la lumière ; on va plus vite en opérant à chaud en solution alcoolique.

Aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante ou l'alcool. Il perd son eau de cristallisation vers 110°, et fond avec vive décomposition vers 248° : il se décompose déjà en brunissant vers 240° par une chauffe lente. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique en un liquide jaune, qui abandonne par évaporation une combinaison jaune rouge, viqueuse, incristallisable, de constitution $C^{20}H^{24}Az^2O^2CH^3IHCl$ qui, additionnée d'alcalis étendus, restitue à froid l'iodométhylate incolore.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O	3,86	3,9	4,0
POUR $C^{20}H^{24}Az^2O^2CH^3I$			
C	54,07	53,73	53,99
H	5,77	5,79	6,7
I	27,25	27,07	—

L'iodoéthylate de quinidine (α) $[C^{20}H^{24}Az^2O^2C^2H^5I]$ cristallise anhydre, et forme des aiguilles incolores d'un magnifique éclat, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Fond vers 148°, avec un fort boursouflement.

	CALCULÉ	TROUVÉ
C	55,0	55,2
H	6.06	6.43
I	26,4	26,47

Le bromoéthylate de quinidine (α) $[C^{20}H^{24}Az^2O^2C^2H^5Br + H^2O]$ se forme lentement après un séjour à froid de dix à quatorze jours dans le bromure d'éthyle ; la production est plus rapide par ébullition des deux matières en solution alcoolique ; il cristallise en fines aiguilles incolores, souvent longues, la plupart du temps groupées en houppes qui cèdent complètement leur eau de cristallisation au-dessous de 120°, et fondent vers 238° en se décomposant.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O	4,0	4,6	4,5
POUR $C^{20}H^{24}Az^2O^2C^2H^5Br$			
C	60,95		60,96
H	6,76		6,97
Br	18,52		18.47

Méthylquinidine $[C^{20}H^{23}(CH^3)Az^2O^2.]$ — Si on mélange avec une solution de potasse la solution concentrée chaude d'iodométhylate, celui-ci cristallise inaltéré par refroidissement, Mais si on fait bouillir le mélange, il se sépare au bout de quelque temps de la solution étendue une huile jaune soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, le xylène, et qui représente la base méthylée. Nous n'avons pas pu l'obtenir jusqu'ici à l'état cristallin, quoi que l'on ait employé pour sa préparation et sa purification les méthodes les plus différentes, et les plus favorables à un but de ce genre.

L'analyse de l'huile desséchée confirme la pureté de la base sous cette forme :

	CALCULÉ POUR $C^{20}H^{23}(CH^3)Az^2O^2$	TROUVÉ
C	74,55	74,45
H	7,94	8,16

(1) *Berichte*, tome XI, p. 1820.

(α) Carl Otten, *In. Dissert.*, Fribourg en Brisgau. — Les combinaisons affectées du signe α sont décrites en détail dans ce travail.

La base se dissout facilement dans les acides étendus, et fournit par évaporation de ses solutions, des sels qui ne cristallisent pas, et sont essentiellement différents des méthylates isomères ; ils s'en distinguent d'une façon caractéristique par l'ammoniaque qui les decompose aussitôt, en donnant naissance à une base huileuse. La méthylquinidine paraît s'unir aux iodures alcooliques, d'une manière analogue aux quinines alcoylées (1), pour donner des produits d'addition cristallins, qui n'ont pas encore été étudiés de près.

L'éthylquinidine [$C^{20}H^{23}(C^2H^5)Az^2O^2$] n'a été également obtenu jusqu'à présent, que sous forme d'une huile jaune possédant toutes les propriétés de son homologue méthylée.

	CALCULÉ POUR $C^{20}H^{23}(C^2H^5)Az^2O^2$	TROUVÉ	
C......	74,78	74,49	74,69
H......	7,84	8,31	8,35

Tandis que ces bases mises en liberté par les alcalis sont presque entièrement insolubles dans l'eau, l'oxyde d'argent donne avec les combinaisons des iodo-alcoylates de quinidine, de vraies bases quaternaires, qui sont insolubles dans l'éther, dont les sels sont identiques avec les alcoylates correspondants, et dont les solutions aqueuses à forte réaction alcaline absorbent avidement l'acide carbonique.

Chlorobenzylate de quinidine (δ) [$C^{20}H^{24}Az^2O^2.C^7H^7Cl.$]—On prépare cette combinaison, d'après les indications données par Claus et Trenpel (3) pour obtenir le chlorobenzylate de cinchonine, et on la purifie du chlorhydrate et de la matière colorante qui se forment toujours en même temps. Elle forme alors une masse incolore, très soluble dans l'eau et l'alcool, se prenant en une masse vitreuse incristallisable. Après dessiccation, elle fond à 190-195°.

Le sel double de platine $C^{20}H^{24}Az^2O^2C^7H^7ClHClPtCl^4$, se précipite de la solution acidifiée sous forme d'une poudre jaune rouge, dense, cristalline, qui ne perd pas de poids lorsqu'on la chauffe à 110°.

Le sel précipité en deux fractions donne à l'analyse :

	CALCULÉ	TROUVÉ I	TROUVÉ II
Pt........	23,76	23,17	24,01

Le diiodométhylate de quinidine (α) [$C^{20}H^{24}Az^2O^2(CH^3I)^2+1\frac{1}{2}H^2O$] préparé à la manière habituelle, cristallise en lames magnifiques jaune citron, d'apparence rhombique, qui sont plus solubles dans l'eau, et moins solubles dans l'alcool, que les cristaux de monoiodométhylate. La combinaison perd complètement son eau de cristallisation au-dessous de 130°, commence à se décomposer vers 148°, et fond vers 150°, en se décomposant vivement.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O.......	4,25	4,2	4,23
POUR $C^{20}H^{24}Az^2O^2(CH^3I)^2$			
C.........	43 42	43.28	
H.........	4,93	5,21	
I..........	41,77	41,48	41,25

Le diiodoéthylate de quinidine (α) [$C^{20}H^{24}AzO^2(C^2H^5I)^2 + H^2O$) ($1\frac{1}{2}HO$)] s'obtient rapidement et avec un bon rendement, en chauffant 10 grammes de quinidine et 11 grammes d'iodure d'éthyle additionnés de quelques gouttes d'alcool, en tube scellé pendant 4 à 5h à 120°-140. Il est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'alcool, et cristallise, suivant les circonstances, avec des quantites différentes d'eau de cristallisation : par exemple avec $1\frac{1}{2}H^2O$ en colonnes épaisses prismatiques jaune rougeâtre, au contraire avec $1H^2O$, en cristaux tabulaires jaune clair, ou en amas de petits prismes. Les cristaux commencent à brunir en se décomposant vers 170°, et fondent vers 205°.

	CALCULÉ	TROUVÉ		
$1\frac{1}{2}H^2O$....	4,08	4,09		4,2
$1H^2O$......	2,75		2,86	
POUR $C^{20}H^{24}Az^2O^2(C^2H^5I)^2+1\frac{1}{2}H^2O$ δ				
C.........	43.5		43,39	
H.........	5,59		5,93	
I..........	38,22		38,31	
POUR $C^{20}H^{24}Az^2O^2(C^2H^5I)^2$ (α)				
C.........	45,28		45,39	
H.........	5,34		5,70	
I..........	39,91	39,97	40,01	39,6

Dinitroéthylate de quinidine (β) [$C^{20}H^{24}Az^2O^2(C^2H^5OAzO^2)^2 + H^2O.$] — Pour préparer cette combinaison, on mélange 10 grammes de diiodoéthylate desséché à 110°, et 5 gr. 354 de nitrate d'argent en solution aqueuse concentrée chaude, et on jette sur filtre le précipité d'iodure d'argent formé aussitôt quantitativement. Trouvé 7 gr. 38, calculé 7 gr. 40. Par éva-

(1) Claus et Mallmann, *Berichte*, tome XIV, p. 78.
(δ) Friedr. Hieber, *In. Dissert.*, Fribourg, 1883.
(α) *Berichte*, tome XIII, p. 2294.

poration lente de la solution filtrée, il cristallise de beaux et grands prismes incolores, qui s'effleurissent par le séjour sous un dessiccateur avec de l'acide sulfurique, et deviennent jaunes. Ils fondent déjà au bain-marie vers 91°, et se transforment alors en une masse résineuse brune.

Le sulfoéthylate de quinidine correspondant [$C^{20}H^{24}Az^2O^2(C^2H^5)^2SO^4$] ne peut pas être obtenu cristallisé. Sa solution aqueuse, obtenue d'une manière analogue à partir du diioidoéthylate et du sulfate d'argent, ne fournit par évaporation spontanée, qu'un produit sirupeux, brun, et nullement cristallin.

Nous ne l'avons pas obtenu davantage sous forme cristalline.

Le dichloroéthylate de quinidine [$C^{20}H^{24}Az^2O^2(C^2H^5Cl)^2$] est préparé de la même manière par double décomposition de l'iodure avec le chlorure d'argent : il reste par évaporation de la solution aqueuse, comme une masse gommeuse jaune clair ne présentant aucun indice de cristallisation.

Si on traite par des alcalis ou par l'ammoniaque les solutions aqueuses des dialcoylates de quinidine, il se produit par le repos à froid au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la concentration, une décomposition qui détermine la formation d'un précipité rouge brun de propriétés basiques, tantôt pulvérulent, tantôt visqueux.

Les recherches effectuées il y a neuf ou dix ans sur ce dérivé de la quinidine, n'ont conduit à aucun résultat, et ont montré seulement que c'était une combinaison extrêmement instable de constitution variable. Nous avons abandonné alors nos essais. Mais depuis que dans l'intervalle, on a pu éclairer ces relations pour les dérivés correspondants de la cinchonine, comme on le montrera plus loin, j'ai en vue de revenir sur cette étude des dialcoylates de quinidine. De même, leur décomposition par l'oxyde d'argent doit être reprise ; on indiquera seulement pour le moment, que par addition d'une quantité calculée d'oxyde d'argent fraîchement précipité au diiodoéthylate, on obtient après filtration de l'iodure d'argent précipité, une solution d'un beau rouge pourpre, ne contenant plus d'iode, fortement alcaline, qui s'altère aussitôt et abandonne un précipité brun, qui présente une analogie qu'on ne peut méconnaître avec le produit décrit plus haut qui se forme par les alcalis. Nous avons prouvé, Weller et moi (1), que dans l'oxydation chromique des cinchonidines monoalcoylées, et celle des alcoylocinchonidines qui en dérivent par l'action de la potasse, il se forme l'acide simple cinchoninique, c'est-à-dire que la première alcoylisation de la cinchonidine ne porte pas sur le groupe qui fournit par oxydation cet acide. La question se posait alors de savoir comment se comporteraient vis-à-vis d'un oxydant moins énergique, comme le permanganate de potasse, qui donne la cinchoténidine à partir de la cinchonidine, les combinaisons de celle-ci avec les iodures ou bromures alcooliques : il s'agissait de savoir si, dans une telle oxydation, le reste alcoolique est séparé, ou s'il rentre dans le produit d'oxydation formé. Et puisque alors (1882), l'oxydation de la quinidine à la quitenidine n'était pas encore connue, je choisis pour combler cette lacune, en commun avec Fr. Hieber, précisément cet alcaloïde du quinquina. Comme on le sait, Forst et Böhringer ont préparé et décrit la quiténidine, avant que nous eussions terminé notre étude, dès lors essentiellement limitée au dérivé éthylé.

Ethylquitenidine [$C^{19}H^{21}(C^2H^5)Az^2O^2$.] — On est parti, pour la préparation, de l'iodoéthylate de quinidine ; mais, comme l'iode ne peut être présent dans la réaction d'oxydation, on prépare d'abord l'oxyde d'ammonium quaternaire à l'aide d'oxyde d'argent ; la solution filtrée de l'iodure d'argent est refroidie avec de la glace, et employée directement à l'oxydation d'après les indications précises de Skraup, auquel on doit la découverte des tenines ; on doit éviter très soigneusement la moindre élévation de température, en ajoutant très lentement la solution étendue de permanganate. Lorsque l'oxydation est terminée, le liquide faiblement coloré en jaune qui surnage le bioxyde de manganèse, a une réaction acide. Il montre, après filtration, une magnifique fluorescence bleue, et après concentration, on put constater la présence d'acide formique dans les premières gouttes du distillat.

Si le liquide est évaporé davantage, il se colore en brun et perd sa fluorescence; on y ajoute une fois et demie son volume d'alcool pour séparer le sulfate de potasse. On obtient, après une concentration convenable, par refroidissement, de petits cristaux tabulaires au commencement grisâtres, qui peuvent être obtenus par cristallisation dans l'eau, incolores et transparents. Le résidu insoluble de l'oxydation, consistant surtout en oxyde de manganèse, fournit par cuisson répétée avec l'alcool aqueux, une nouvelle portion de la même substance.

L'éthylquitenidine est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool absolu, très soluble au contraire dans l'eau chaude et l'alcool étendu. Elle est facilement absorbée par les alcalis, comme par les acides étendus, et s'y combine pour donner des sels. Elle est séparée des alcalis par l'acide carbonique. Les cristaux qui peuvent être obtenus par une prudente cristallisation, assez grands et colorés en jaune sous forme de prismes bien formés et brillants, renferment 3 à 4 molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent complètement vers 100°, en

(1) *Berichte*, tome XIII, p. 1922.

donnant une poudre blanche. Comme déjà dans le dessiccateur à acide sulfurique, ils la perdent partiellement, on ne peut en faire qu'une détermination approximative.

Un produit fraîchement cristallisé donna 14,13 de H^2O.

Un autre échantillon du même produit resté quelque temps dans le dessicateur donna 9,63 de H^2O.

3 molécules exigent.......	11,7	H^2O
2 — —	8,8	H^2O

Le point de fusion de l'éthylquitenidine déshydratée est 287° (non corrigée), de 40° plus élevé que celui de la quitenidine que nous avons trouvé être de 247-248.

Les combustions de la combinaison anhydre desséchée à 110° donnèrent les résultats concordants suivants :

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{21}(C^2H^5)Az^2O^4$		TROUVÉ	
C.........	68,11	68,31	68,13
H.........	7,03	7,70	7,57

Les déterminations de l'azote donnèrent des nombres moins concordants. On trouva constamment trop peu d'azote, quoique pour éviter le plus possible qu'une portion de l'azote ne reste à l'état de combinaison non brûlée, on ait mélangé la substance sur une grande longueur avec du chromate de plomb :

CALCULÉ		TROUVÉ	
Az.........	7,56	6,64	7,02

Le sel double de platine de l'éthylquitenidine se précipite en jaune-clair ; il est cristallin et lourd ; après dessiccation à 100°, il présente la composition correspondant à la formule :

$$C^{19}H^{21}(C^2H^5)Az^2O^4 2HClPtCl^4$$

CALCULÉ		TROUVÉ		
Pt.........	24,9	24,9	24,8	25,01

Le sel double de platine séché à l'air perd par dessiccation à 100° dans deux déterminations 3,99 et 4,12 0/0 de son poids, ce qui correspond à deux molécules d'eau (calculé 4,4 0/0).

Nous avons préparé également le sulfate d'éthylquitenidine (β) de composition $C^{19}H^{21}(C^2H^5)Az^2O^4SO^4H^2$. On l'obtient le plus aisément, en évaporant au bain-marie la solution de la base dans la quantité calculée d'acide sulfurique étendu, en reprenant par l'alcool, et abandonnant quelques jours. Le sel cristallise alors en amas de cristaux, qui sont constitués par des colonnes prismatiques pointues, possédant, avec l'éclat adamantin, des reflets bleuâtres. On a encore à rechercher si le sel renferme uniquement de l'eau de cristallisation, et s'il ne contient pas d'alcool. Il fond à 218° en se décomposant.

Nous avions en vue maintenant d'étendre ces recherches aussi bien aux autres alcaloïdes du quinquina, qu'aux autres combinaisons alcoylées, et nous voulions tout d'abord aborder la recherche de la benzylquitenidine correspondant au chlorobenzylate de quitenidine décrit au début, la définition analytique de celle-ci permettant d'établir d'une manière encore plus caractéristique qu'avec la combinaison éthylée, les relations de cette nouvelle classe de corps. Seulement, quoique nous ayons effectué une longue série de recherches, soit par une observation méticuleuse de la méthode donnée par Skraup, soit par l'introduction de modifications qui nous ont semblé avantageuses dans d'autres circonstances, nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir à l'état cristallisé la combinaison cherchée. On ne pouvait obtenir en toutes circonstances comme produit d'oxydation par le permanganate, qu'une substance complètement amorphe, possédant dans certaines fractions de sa combinaison platinique les propriétés attendues, et la composition de sa combinaison platinique, mais dont on n'était pas encouragé à poursuivre l'étude, par suite de l'incertitude de sa préparation à l'état de pureté.

Comme on l'a déjà décrit plus haut, le chlorobenzylate de quinidine ne peut être obtenu sous forme cristallisée ; l'insuccès des essais effectués fut alors attribué à cette circonstance. Pour trancher la question par la préparation d'une autre tenine benzylée, on étudia la réaction avec le chlorobenzylate de cinchonine préparé antérieurement par Claus et Trenpel (1). Mais il résulte de notre expérience, fondée sur des recherches multiples, qu'il n'est pas possible d'obtenir non plus une substance cristallisée, par introduction de quatre atomes d'oxygène dans cette combinaison. On ne peut douter, après nos recherches, qu'il se soit formé par une application prudente de la méthode de Skraup, la benzylcinchotenine, conformément à l'équation :

$$C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7Cl + O^4 = CH^2O^2 + C^{18}H^{19}(C^7H^7)Az^2O^3 + HCl.$$

Mais elle a été obtenue comme une masse vitreuse après dessiccation.

Au contraire, il se forme par oxydation au permanganate (en employant une quantité de ce dernier telle que six atomes d'oxygène libre correspondent à une molécule de chlorobenzylate de cinchonine) un produit bien cristallisé renfermant deux atomes d'oxygène de plus

(1) *Berichte*, tome XIII, p. 2294.

que la benzylcinchotenine, et qui est décrit plus loin sous le nom de benzyldioxycinchotenine. Il paraît indubitablement prouvé, par l'étude de cette combinaison, que dans ces oxydations au permanganate, des alcoylates des alcoloïdes du quinquina — oxydations qui réussissent avec dégagement d'acide formique — les restes alcooliques s'introduisent dans les nouvelles bases, tenines ou oxytenines. Je peux donc renoncer à une description plus complète de ces combinaisons incristallisables peu récréatives. Je veux ajouter cependant encore deux remarques, pour être débarrassé pour le moment de ce sujet.

J'ai effectué avec Fr. Hieber l'oxydation au permanganate sur les dialcoylates de quinidine, en soumettant à la réaction d'oxydation, d'une part le dichloréthylate directement, d'autre part, la base qu'on peut en retirer par l'oxyde d'argent. Dans les deux cas, la transformation s'effectue visiblement, régulièrement, mais on n'a pas réussi, malgré de nombreuses répétitions, à isoler un produit se prêtant aux recherches. J'ai essayé, dans les circonstances les plus différentes, d'oxyder par le permanganate de potasse les bases alcoylées tertiaires obtenues par l'action de la potasse sur les monoalcoylates des bases du quinquina, dans lesquelles les restes alcooliques ne sont plus liés à l'azote, de la même manière que dans les produits d'addition eux-mêmes, et dans les oxydes d'ammonium quaternaires que l'on peut en dériver par l'oxyde d'argent. Les essais n'ont pas eu encore jusqu'à présent de résultats utilisables. Aujourd'hui comme jadis, je crois qu'on ne peut attendre des dérivés alcoylés tertiaires des alcaloïdes du quinquina, d'autres produits que ceux qu'on peut attendre des alcoylates correspondants, et qu'au contraire, si on réussit à obtenir de ceux-là comme de ceux-ci des produits d'oxydation semblablement constitués, ces produits seront identiques.

Benzyldioxycinchotenine [$C^{18}H^{19}(C^7H^7)Az^2O^5$.] — Dans les essais récents sur l'oxydation du chlorobenzylate de cinchonine, que j'ai effectués en commun avec André (1), et plus tard avec Waldbauer (2), il s'est manifesté qu'on peut obtenir un produit cristallisé, si on emploie un excès de permanganate de potasse. Le procédé trouvé empiriquement qui a paru fournir le meilleur rendement, est le suivant :

2 gr. 5 de chlorobenzylate de cinchonine sont dissous dans 50 centimètres cubes d'eau; on ajoute alors 100 centimètres cubes d'une solution sulfurique à 1 0/0, puis 80 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 3 0/0, en refroidissant et agitant. Après avoir terminé l'oxydation, on filtre l'oxyde de manganèse, et on le lave avec un peu d'eau chaude. Il se sépare de la liqueur filtrée de fines aiguilles blanches ; le liquide entier se prend en une bouillie de cristaux. Les aiguilles extrêmement fines, faiblement brillantes, se réunissent par la dessiccation en un feutre semblable à du papier. Elles sont presque insolubles dans l'eau et l'alcool froid, de même que dans l'éther et le chloroforme, mais elles se dissolvent dans l'alcool chaud et dans les acides, avec lesquels elles forment des sels cristallisés. Leur point de fusion est 278° (non corrigée) : elles fondent en se décomposant, et exhalent dans la combustion sur une lame de platine une odeur particulière, rappelant celle des champignons. Si l'on neutralise avec un alcali l'eau-mère faiblement acide, on peut obtenir régulièrement, après une prudente concentration, une seconde cristallisation de la même substance. Une évaporation prolongée permet enfin d'obtenir des produits résineux incristallisables. On peut déceler dans le distillat à réaction acide la présence d'acide formique.

	CALCULÉ POUR $C^{25}H^{26}Az^2O^5$	TROUVÉ		
C	69,12	68,66	68,93	
H	5 99	6,41	6,52	
Az	6,45	6,42	5,53	6,89

Chlorhydrate [$C^{18}H^{19}(C^7H^7)Az^2O^5 2HCl + H^2O$.] — On amène à sec au bain-marie la dissolution de la base dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, et on fait cristalliser le résidu dans un peu d'eau chaude. Le sel forme des aiguilles brillantes, incolores, groupées en étoiles, qui ne tardent pas à devenir opaques et efflorescentes avec perte d'eau. La substance séchée à 105° donne :

	CALCULÉ	TROUVÉ	
Cl	14,0	14,13	14,09

Le sel double de platine [$C^{25}H^{26}Az^2O^5$ 2HClPtCl⁴] se sépare de la solution de la base dans l'acide chlorhydrique étendu, sous forme d'un précipité jaune lourd; il est insoluble dans l'eau, au contraire soluble dans l'alcool chaud, et il cristallise de sa solution dans ce dissolvant, en petits cristaux jaune-rougeâtres, qui fondent à 290-291° en se décomposant.

	CALCULÉ	TROUVÉ		
C	35,6	36,3	36,0	
H	3,3	3,6	3,5	
Pt	23,01	22,96	23,03	23,24

Chloromercurate [$C^{25}H^{26}Az^2O^5$ 2HCl.$HgCl^2$.] — Lorsqu'on ajoute à une solution chlorhydrique de benzyldioxycinchotenine une solution saturée à froid de sublimé, il se forme un précipité qui ne persiste que dans un excès de sublimé. On fait cristalliser dans l'alcool chaud ce précipité blanc, cristallin, lourd. Il forme de petites aiguilles qui se colorent en jaune.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
Hg	25,7	26,5	26,4

Le sulfate de benzyldioxycinchotenine [$C^{25}H^{26}Az^2O^5SO^4H^2 + xH^2O$] est obtenu par dissolution de la base dans le plus petit excès possible d'acide sulfurique étendu, et cristallisation dans l'alcool des cristaux bien exprimés.

Petites aiguilles incolores, brillantes, qui cèdent facilement de l'eau en s'effleurissant.

	CALCULÉ	TROUVÉ
S	6,03	6,20

Nitrate de benzyldioxycinchotenine [$C^{25}H^{26}Az^2O^5AzO^2H + 2H^2O$.] — On le prépare par dissolution de la base dans l'acide nitrique étendu, évaporation à sec et cristallisation dans l'eau du résidu sec. Il forme de longues aiguilles incolores, dures, brillantes, qui ne s'effleurissent pas, cèdent leur eau à 100°, et fondent à 178° (non corrigée).

	CALCULÉ	TROUVÉ	
$2H^2O$	6,9	7,65	7,24
POUR $C^{25}H^{26}Az^2O^5AzO^3H$			
C	60,34	60,07	
H	5,43	5,61	

On ne réussit pas à obtenir une combinaison chlorhydrique correspondant à ce nitrate, avec une molécule d'acide. Si on réunit des quantités équivalentes d'acide et de base, la moitié seulement de cette dernière (1/2 molécule pour 1 molécule) est dissoute.

Diiodométhylate de benzyldioxycinchotenine [$C^{25}H^{26}Az^2O^5(CH^3I)^2$] — L'addition d'iodure de méthyle réussit facilement, si on chauffe en tube scellé à 100° pendant quatre heures environ, la base avec un excès d'iodure de méthyle. Après distillation de l'excès d'iodure de méthyle, on obtient un résidu brunâtre renfermant beaucoup de combinaisons poly-iodurées. On reprend à l'eau, on purifie, en faisant bouillir avec du noir animal, et on fait alors cristalliser. On obtient de l'alcool des cristaux jaunes, en forme d'aiguilles qui fondent vers 205°, en se décomposant.

On obtient par cristallisation lente dans l'eau, de grands cristaux prismatiques, brillants, brunâtres, qui renferment trois molécules et demie d'eau de cristallisation, et fondenten se décomposant vers 198°, dans un tube à détermination des points de fusion.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
$3\,{}^1/_2H^2O$	8,07	8,4	8,23
POUR $C^{25}H^{26}Az^2O^5(CH^2I)^2$			
C	45,12	45,24	45,6
H	4,45	4,84	4,93
I	35,35	35,18	—

Dibromoéthylate de benzyldioxycinchotenine [$C^{25}H^{26}Az^2O^5(C^2H^5Br)^2$.]—On le prépare de la même manière ; il forme des aiguilles jaune clair qui fondent vers 210°, en se décomposant, et sont facilement solubles dans l'eau et l'alcool.

	CALCULÉ	TROUVÉ
C	53,37	52,82
H	5,52	5,63
Br	24,46	24,54

Nous n'avons pas réussi à obtenir le dichlorobenzylate correspondant, sous forme cristallisée. Si on chauffe pendant quelque temps au tube scellé la benzyldioxycinchotenine avec du chlorure de benzyle, il se forme indubitablement une addition des deux combinaisons, car le produit de la réaction est beaucoup plus soluble dans l'eau, mais il n'a pas été possible jusqu'ici d'en retirer une substance cristallisée. Nous n'avons pas pu davantage obtenir sous forme susceptible d'étude, les produits d'addition de la benzyldioxycinchotenine avec *une* molécule d'halogène alcoylé. Il se forme là aussi visiblement des combinaisons de ce genre, lorsqu'on chauffe à 100° en tube scellé pendant quelque temps les masses calculées ; on obtient, en traitant le produit de la réaction par l'alcool froid une solution qui cède par addition d'éther un précipité jaune. Celui-ci ne peut être étudié sous cette forme, car après filtration et lavage à l'éther, il se transforme au bout de peu de temps, en une matière brune goudronneuse.

La benzyldioxycinchotenidine [$C^{18}H^{19}(C^7H^7)Az^2O^5$] se forme de la même manière, par oxydation au permanganate, à partir du chlorobenzylate de cinchonidine, qui a été préparé d'abord par Waldbauer, mais qui n'a pas encore été décrit jusqu'ici. Les aiguilles fines incolores sont insolubles dans l'alcool froid, l'éther, le chloroforme, très peu solubles dans l'eau chaude, au contraire facilement solubles dans l'alcool chaud, et sont facilement dissoutes, même à froid, par les acides étendus. Elles fondent à 248°.

	CALCULÉ	TROUVÉ
C	69,12	68,74
H	5,99	6,41
Az	6,45	6,43

Les sels de ce dérivé de la cinchonidine paraissent cristalliser moins facilement que les

dérivés correspondants de la cinchonine ; au moins si on opère pour les préparer comme il a été décrit alors on les obtient comme des sirops incristallisables. J'ai obtenu uniquement le nitrate, après le repos prolongé d'un produit sirupeux de ce genre sous forme de grands et magnifiques cristaux, et il est à supposer que dans une répétition de ces essais sur une plus grande échelle, on réussira à faire cristalliser aussi les autres sels.

On n'a analysé jusqu ici que deux sels.

Le chloroplatinate [$C^{25}H^{26}Az^{2}O^{5}2HCLPtCL^{2}$] qui se sépare de la solution chlorhydrique de la base comme une lourde poudre cristalline jaune.

	CALCULÉ	TROUVÉ
Pt........	23,01	23,02

Le chloromercurate [$C^{25}H^{26}Az^{2}O^{5}2HCLHGCL^{2}$] qui cristallise dans l'alcool faible chaud, en aiguilles fines et incolores.

	CALCULÉ	TROUVÉ
Hg........	25,70	25,49

Puisque les chlorobenzylates de quinine et de quinidine n'ont pu être jusqu'ici obtenus cristallisés, il n'y avait guère d'espoir *a priori* d'en retirer par oxydation (avec six atomes d'oxygène) des bases cristallisées. C'est bien ce qui s'est produit dans les expériences que l'on a faites jusqu'ici, au moins pour le chlorobenzylate de quinidine.

Il doit paraître au contraire plus surprenant que, hormis les deux benzyldioxytenines décrites, on n'ait pu obtenir jusqu'ici sous forme cristallisée le dérivé analogue d'une combinaison alcoylée de la cinchonine ou de la cinchonidine. Cette observation, relativement à laquelle les recherches ne sont pas encore closes, m'avaient conduit autrefois à supposer que dans les combinaisons décrites, le reste benzyle est soumis vers la fin à l'oxydation, et qu'il peut être transformé en reste benzoyle. Pour cette raison, les benzylates pourraient se comporter d'une manière différente de celle des autres combinaisons alcoylées.

Seulement, cette hypothèse a perdu sa vraisemblance, puisque d'après les essais spécialement effectués, on n'a pu par ébullition avec la potasse alcoolique séparer l'acide benzoïque ; ce n'est que par une oxydation poussée plus loin, par une destruction plus profonde de la molécule, qu'on a pu retirer de l'acide benzoïque de ces combinaisons benzylées. En tout cas, ces phénomènes particuliers ne peuvent qu'ajouter de l intérêt à la poursuite de cet objectif. Je dois seulement ajouter ici une remarque, pour éviter des malentendus. J'ai désigné ces combinaisons comme oxytenines, uniquement pour faire correspondre un nom à leur composition. Cela n exprime nullement qu'il faille les considérer comme des tenines, dans lesquelles deux atomes d hydrogène seraient remplacés par des hydroxyles. Une conception de ce genre ne serait justifié par aucun fait connu jusqu'ici, si ce n'est par la formation semblable des deux séries de corps dans l'oxydation au permanganate de potasse. Au contraire, les deux séries de combinaisons présentent des différences essentielles dans leurs propriétés : ces différences se manifestent déjà au point de vue de la solubilité ; d'après les recherches d'André, la cinchotenine donne uniquement des produits d'addition incristallisables, avec une molécule d iodure alcoolique. On est donc amené à penser (1) que, de même que d après les recherches de Glyckherr et les miennes, l'oxydation de la quinoléine et de ses dérivés alcoyles se fait différemment. Ici aussi, l'oxydation par le permanganate ne suit pas le même cours pour les alcaloïdes du quinquina ou pour leurs alcoylates.

Sans doute, la formation de l'éthylquitenidine de Hieber, qui a été décrite dans la première partie de ce mémoire, n'est pas immédiatement d accord avec cela. Au reste, j ai reconnu maints autres faits, par exemple la formation à partir de la quinidine, d'une combinaison présentant la composition d'une oxyquitenidine, au lieu de la quitenidine cherchée, qui prouvent bien que les processus d'oxydation des alcaloïdes et de leurs dérivés alcoylés par le permanganate, ne sont pas si simples. Et précisément, je voulais attirer l'attention sur les résultats intéressants qu'on peut attendre de la poursuite de ces recherches.

Chlorobenzylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^{2}OC^{7}H^{7}CL + H^{2}O.$]— On peut obtenir cette combinaison de deux façons différentes. On peut employer la méthode (2) indiquée antérieurement pour le chlorobenzylate de cinchonine ; la moitié de la base se transforme alors en chlorhydrate, il se forme en même temps et en abondance des matières colorantes rouges ; quant au produit cherché, dans les cas les plus favorables, on en obtient la moitié du poids de base employé On peut encore dissoudre la cinchonidine dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu, on ajoute une molécule de chlorure de benzyle, et on abandonne le mélange à la température ambiante, dans un vase bien fermé. Il se forme bientôt de grands et beaux cristaux incolores du produit d'addition ; on doit les séparer aussitôt du liquide, car dans ce

---

(1) *Berichte*, tome XVII, p. 1283.
(2) *Berichte*, tome XII, p. 2294.

cas aussi, ils se coloreraient au bout de quelque temps en rouge, par suite de la formation d'une matière colorante rouge.

Lorsque le dépôt de cristaux ne s'accroît plus, on traite la solution rouge à la manière habituelle par l'ammoniaque, etc. Le chlorobenzylate de cinchonidine est très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, et les acides. Il cristallise dans l'eau en beaux cristaux incolores, brillants, octaédriques, renfermant une molécule d'eau de cristallisation Ils cèdent cette eau à 100° et ils fondent à 198°, en augmentant beaucoup de volume.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O	4,1	4,07	3,82
POUR $C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7Cl$ (1)			
C.........	74,19	73,78	
H.........	6,89	7,20	
Az.........	8,44	8,29	

Chloroplatinate [$C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7ClHClPtCl^4 + H^2O$.]— Poudre cristalline, jaune, lourde, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré :

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O.......	2,2	2,6	
Pt	24,2	24,28	24,09

Chloromercurate [$C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7ClHClHgCl^2$.] — Il se précipite comme une poudre blanche peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, et très soluble dans l'alcool étendu bouillant. Il cristallise dans ce dernier dissolvant en fines aiguilles brillantes et incolores. Elles ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

	CALCULÉ	TROUVÉ
Hg	27,5	27.89

Nitrobenzylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7AzO^2$.] — On le prépare par double décomposition de l'iodobenzylate avec la quantité équivalente de nitrate d'argent ; il n'a pu être obtenu cristallisé : il reste toujours par évaporation de sa solution aqueuse, sous forme de résidu sirupeux. Comme, d'après des recherches plus récentes, il est tout à fait vraisemblable que sous des circonstances convenables, peut-être par un repos prolongé, cet alcoylate est aussi cristallisé, ces essais ont été répétés de même que pour le *sulfobenzylate de cinchonidine*, qui n'a pu non plus être obtenu jusqu'ici cristallisé On a traité le chlorobenzylate par le sulfate d'argent, ou bien on a neutralisé à l'acide sulfurique l'hydrate d'oxyde de benzylecinchonidine, obtenu à l'aide de l'oxyde d'argent.

On a préparé par ébulition du chlorobenzylate (5 gr.) avec l'hydrate de potasse (25 gr. dans 500 gr. d'eau), la *benzylcinchonidine* $C^{19}H^{21}(C^7H^7)\ Az^2O$. Elle n'a été obtenue jusqu'ici, que sous forme d'une huile jaune. Elle possède toutes les propriétés déjà décrites pour d'autres combinaisons analogues, comme par exemple la méthylquinine (2), et fournit des sels, qui par dessiccation, donnent des sirops.

En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution éthérée de la base, on obtient l'hydrochlorate, sous forme d'un précipité blanc cristallisé ; mais si on y ajoute de l'eau, il s'y dissout et ne fournit ensuite par dessiccation que la forme gommeuse du sel.

Le *chloroplatinate* [$C^{19}H^{21}(C^7H^7)Az^2OCl2HPtCl^4 + 3H^2O$] se dépose comme un précipité jaune cristallin, et se distingue de son isomère, le chloroplatinate ou chlorobenzylate de cinchonidine, par sa teneur en eau de cristallisation.

Il cède cette eau à 110°.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
$3H^2O$......	6,35	5,83	6,14
Pt.........	23,30	23,25	23,12

Pour prouver la différence de valeur des deux atomes d'azote renfermés dans les alcaloïdes du quinquina, j'ai examiné, il y a plus de dix ans, en commun avec Fr. Ulrich, les dérivés de la cinchonidine, décrits brièvement dans la suite.

On devait prouver que par addition au même alcaloïde de deux iodures alcooliques diffé–

(1) La cinchonidine nécessaire à nos expériences provenait soit des sels de cinchonidine, soit des sels d'homocinchonidine du commerce, purifiés par la méthode de Claus et Waller (*Berichte*, tome XVIII, p.415 et 1923). Elle était considérée comme pure, lorsqu'elle fondait à 200-201, et que ce point de fusion n'était pas modifié par fractionnement du tartrate.

(2) Dans une notice parue récemment (*Monats Left*, XII, p. 512), Lippmann a annoncé qu'en répétant les expériences de Claus et Mallmann, pour préparer la base méthyle à partir de l'iodométhylate de quinine, il a obtenu de mauvais rendements. Lippmann pense avoir trouvé une nouvelle méthode, en décomposant par la potasse l'hydroxyde de méthylquinine quaternaire. Il ne fait pas attention à ceci, qu'il obtient par neutralisation à l'acide sulfurique de cet hydrate d'oxyde séparé au moyen d'oxyde d'argent, le méthylsulfate de quinine, lequel se forme aussi en traitant directement l'iodométhylate par l'acide sulfurique. Il ne voit pas que la décomposition de cet alcoylsulfate par la potasse, c'est exactement la même chose que la décomposition de l'iodoalcoylate. D'ailleurs, sans employer la chauffe sous pression à 140°, en faisant bouillir à feu nu et vivement avec une solution pas trop étendue de potasse, on obtient à partir de ces deux alcoylates, un bon rendement en méthylquinine.

rents, il y a une différence essentielle, tenant à l'ordre dans lequel s'effectue l'addition. En outre, on fournit par la même occasion la preuve indirecte que la base obtenue par purification de la soi-disant homocinchonidine, est identique avec l'alcaloïde, qui sous une forme plus ou moins pure, constitue la cinchonidine commerciale. On prépara, à partir de préparations de cinchonidine d'origine différente, mais purifiées de la même manière, le diiodométhylate, le diiodoéthylate, l'iodométhyliodoéthylate, l'iodoéthyliodoéthylate. Ces préparations furent faites sur de plus grandes quantités, et on s'attacha à obtenir des cristaux le mieux formés possible, pour en faire l'étude cristallographique. Après les recherches préliminaires, ces dérivés de la cinchonidine nous avaient paru convenables, à cause de leur facilité à cristalliser en des formes très bien déterminées, à constituer la base d'une recherche cristallographique comparative. Mais, dans la production des produits cristallisés nécessaires surgirent d'autres difficultés. Quelques-unes des substances renferment de l'eau de cristallisation, et en quantités variables suivant les circonstances ; en outre, elles ne supportent pas sans altération les cristallisations répétées. L'étude cristallographique effectuée sur l'invitation de M. le professeur Grothe, avec sa précision bien connue, par le docteur Fock, en outre d'autres résultats intéressants d'ordre particulièrement cristallographique, a prouvé de la façon la plus nette, que dans les deux produits d'addition isomères de la cinchonidine avec une molécule d'iodure d'éthyle et une de diiodure de méthyle, la suite suivant laquelle s'effectue l addition des deux iodures alcooliques détermine dans les propriétés, d'aussi grandes différences que celles que suscite l'emploi d'un autre reste alcoolique. Dans la préparation en grand des produits d addition, on constata que l'indication donnée antérieurement, d'effectuer la seconde addition en solution alcoolique, n'est pas pratique, parce qu'il a fourni accessoirement les iodhydrates des monoalcoylates. Ils se forment de même en masse prépondérante, lorsqu'on emploie l'alcool aqueux, et qu'on chauffe lentement au bain-marie. Pour préparer le produit d'addition, on fond dans un tube, le monoalcoylate avec la molécule d'halogène alcoolique à lui ajouter. On chauffe après la fusion, jusqu'à 120-150°. S'il s'agit d'un iodure alcoolique, l addition est d'habitude complète, après une chauffe de deux à quatre heures. Il faut encore remarquer que si on traite de cette manière un monohalogène-alcoylate avec un halogène alcoylé qui renferme un autre halogène, il peut se produire d'autres transformations suivant les circonstances.

Iodhydrate d'iodométhylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2OCH^3IHI + H^2O$] a été produit comme produit accessoire, dans l'action de l'iodure d éthyle sur l'iodométhylate de cinchonidine en solution alcoolique. Comme tous les iodhydrates de monoalcoylates de ce genre, il est plus soluble dans l'alcool que dans l eau, et peut par suite être facilement séparé de celle-ci.

Si on neutralise avec l ammoniaque la solution aqueuse concentrée, l'iodométhylate de cinchonidine se précipite en fines aiguilles incolores, puisqu'il est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'iodure d'ammonium qui se forme en même temps. Si l'iodhydrate d'alcoylate est souillé de diiodoalcoylate, il se produit, par addition d'ammoniaque, qui colore en rouge les cristaux eux-mêmes de monoalcoylate. Il cristallise dans l'eau en prismes tabulaires jaunes.

Les cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 105°. Ils fondent de 240° à 242°, en se décomposant vivement.

	CALCULÉ	TROUVÉ	
H^2O	3,1	3,3	
POUR $C^{19}H^{22}Az^2OCH^3IHI$			
C..........	42 55	43,17	43,21
H	4,60	4,95	4,35
I..........	45,03	45,06	

Le petit excès du nombre trouvé pour le carbone tient à la présence dans le produit analysé d un peu d'iodoéthyliodométhylate. Cela a été prouvé par l'apparition de la coloration rouge dans la solution, lorsqu'on y a ajouté de l'ammoniaque.

Diiodométhylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2O(CH^3I)^2 + 2H^2O$] est le plus stable, le plus solide, celui qui souffre le moins des cristallisations répétées de tous les diiodoalcoylates décrits ici.

Dans l'eau pure ou dans l'alcool aqueux, il cristallise avec deux molécules d'eau de cristallisation, en prismes vivement colorés en rouge. Lorsque la solution est très riche encore, les formes sont très riches en faces, et de grandeur souvent considérable.

La combinaison déshydratée et cristallisée dans l'alcool absolu, se présente en cristaux anhydres jaunes qui n'ont pu être soumis à une détermination cristallographique.

L'iodoéthyl, iodométhylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2OCH^3IC^2H^5I + 2H^2O$] cristallise dans l'eau ou dans l'alcool étendu, en cristaux énergiquement colorés en jaune rougeâtre, qui renferment deux molécules d eau de cristallisation. Les cristaux perdent leur eau à 105°, et fondent en se décomposant vivement, vers 243 ou 245°. Si on les chauffe rapidement à 140°, ils fondent à cette température dans leur eau de cristallisation sans se décomposer.

CALCULÉ		TROUVÉ	
$2H^2O$	5,8	5,4	5,7
POUR $C^{19}H^{22}Az^2OCH^3IC^2H^5I$			
C..........	44,5	44,34	
H..........	5,06	5,41	
I..........	42,8	42,88	

Iohydrate d'iodoéthylate de cinchonidine [$C^{19}H^{2}Az^2OC^2H^5IHI + H^2O$.] — Il est obtenu comme produit accessoire, dans l'action de l'iodure de méthyle ou de l'iodure d'éthyle sur le monoiodoéthylate en présence d'alcool.

Il est assez difficilement soluble dans l'alcool absolu, il est assez soluble dans l'eau et l'alcool étendu : il cristallise de ces solutions par évaporation lente, en beaux prismes jaunes qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. Chauffés, ils perdent cette eau vers 105°, deviennent rouge sombre vers 170°, et fondent à 225°, en une masse presque noire, fortement boursouflée.

CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5I+H^2O$		TROUVÉ
H^2O	3,02	3,05
I..........	42,6	42,92

Iodométhyl, iodoéthylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5ICH^3I$] est la moins belle de toutes ces combinaisons cristallisées; il forme dans l'eau et l'alcool aqueux des cristaux anhydres, des tables minces, claires, d'une couleur jaune citron tirant sur le vert. Les cristaux, en particulier les plus grands, perdent par dessiccation à 105° toujours un peu de poids, correspondant à moins d'une demi-molécule d'eau, et fondent en se décomposant vers 255° en se colorant en noir, et se boursouflant fortement.

CALCULÉ		TROUVÉ	
C..........	44,5	44,96	44,41
H..........	5 06	5,50	5,87
I..........	42,8	42,62	

Diiodoéthylate de cinchonidine [$C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5I)^2$.] — Cette combinaison peut être obtenue très facilement et à volonté cristallisée, avec ou sans eau de cristallisation. Comme tous les iodoalcoylates décrits ici, cette combinaison peut être obtenue en beaux cristaux par évaporation dans le vide à 8 ou 10° de sa solution aqueuse (1 pour 30).

Ce diiodoalcoylate fournit constamment, à côté l'un de l'autre, ou bien plutôt l'un après l'autre, deux genres de cristaux : d'abord, de longs prismes rouges renfermant deux molécules d'eau de cristallisation, et ensuite des cristaux anhydres tabulaires jaunes ressemblant beaucoup à l'iodométhyle, iodoéthylate de cinchonidine. On obtient uniquement ces derniers cristaux, si on opère la cristallisation dans de l'alcool contenant peu d'eau.

Comme appendice aux recherches antérieures que j'ai effectuées avec M. E. A. Merck (1) sur « les cyanures des bases organiques » j'ai préparé et étudié en commun avec M. John (2) un certain nombre de dérivés cyanés des alcoylates de cinchonine. Comme ces combinaisons fournissent à certains points de vue, des points de repère importants pour préciser les fonctions différentes des atomes d'azote dans les alcaloïdes, j'ai repris de nouveau ces recherches sur une plus grande échelle pour les autres alcaloïdes du quinquina, ainsi que pour d'autres bases organiques.

Cyanure d'éthylcinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^52Az$.] — Il s'obtient très simplement par double décomposition entre le sulfate d'éthylcinchonine, et la quantité correspondante de cyanure de baryum pur. Si la solution filtrée du sulfate de baryum n'est pas absolument neutre — comme c'est souvent le cas, si l'éthylsulfate n'a pas été préparé par double décomposition de l'halogène alcoylé avec du sulfate d'argent, mais par neutralisation à l'acide sulfurique d'hydrate d'oxyde — on doit d'abord enlever à la trompe à essorer l'acide cyanhydrique libre. Sans quoi, on n'obtiendrait par évaporation de la solution, que des produits azulmiques bruns. D'ailleurs, même autrement, on doit être très prudent dans l'évaporation de la solution aqueuse, et avoir soin d'effectuer la dernière concentration dans le vide et sur l'acide sulfurique. On dissout dans l'alcool absolu la masse cristalline séchée, toujours colorée en brun, et on ajoute à la solution claire, de l'éther, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de trouble persistant, et on abandonne au repos. On obtient ainsi, quelquefois après répétition de cette dernière suite d'opérations, des aiguilles brillantes incolores. Lorsqu'on arrive à une con-

---

(1) *Berichte*, tome XVI, p. 2737. Rectifions à ce propos une erreur de notre communication. Les observations faites sur la conduite vis-à-vis de la chaleur et à température élevée du cyanure de tétraméthylammonium, sont relatives à une substance impure, souillée d'un peu de sel de baryum, comme l'a montré l'étude du produit préparé alors. Le cyanure de tétraméthylammonium pur décrépite vers 200°, comme l'indique Thompson (*Berichte*, 16, p. 2338), et se volatilise complètement à 225° sans fondre.

(2) Oswald John, *Inaug. Dissert.*, Fribourg, 1884.

centration convenable de la solution, on obtient de grands prismes brillants, ne renfermant pas d'eau de cristallisation, et fondant à 160-165° en se décomposant. On obtient également la combinaison, à partir de la combinaison double mentionnée plus bas, et du cyanure d'argent. Il se forme une combinaison par double décomposition entre l'iodoéthylate de cinchonine et 2 molécules de cyanure d'argent, mais elle n'est pas stable, et ne peut être isolée à l'état solide.

Le cyanéthylate de cinchonine est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les cristaux sont stables à l'air sec. Additionnés d'acides, ils abandonnent aussitôt de l'acide prussique, et il se forme des cinchonines alcoylées correspondantes.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5CAz$	Trouvé
C	75,62	74,92
H	7,74	7,75
Az	12,03	11,88

Cyanomercurate d'iodoéthylcinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5I.Hg(CAz)^2$.] — Si on mélange à froid les solutions d'iodoéthylate de cinchonine et de cyanure de mercure, il se forme instantanément un précipité blanc cristallin qui, après lavage à l'eau froide, est cristallisé dans l'alcool chaud, et forme alors de petites aiguilles cristallines incolores. Elles se dissolvent dans l'eau chaude, plus facilement dans l'alcool froid, et sont insolubles dans l'éther. Elles fondent à 210°, en se décomposant et noircissant.

	Calculé	Trouvé	
C	39,31	39,08	
H	3,99	4,20	
Hg	28,49	28,31	
I	18,09	17,99	13,21

Si on verse de l'acide azotique étendu sur les cristaux, ils se colorent en jaune, et abandonnent ensuite de l'iodure de mercure rouge, quantitativement, tout l'iode et la moitié du mercure qu'ils contiennent.

	Calculé	Trouvé
HgI^2	32,15	32,36

Si on fait bouillir vivement les cristaux avec un peu d'eau, ils se transforment en une masse résineuse jaune qui n'est plus soluble dans l'eau chaude, mais est par contre soluble dans l'alcool bouillant.

De cette solution ils se précipitent par refroidissement, comme une poudre jaune dont la composition n'est plus la même.

	Trouvé
C	45,02
H	4,31
Hg	29,36

La facilité, mentionnée plus haut, avec laquelle la combinaison cède de l'iodure de mercure sous l'action de l'acide nitrique, rend vraisemblable la constitution suivante :

$$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5CAzHg\begin{matrix} / I \\ \backslash CAz \end{matrix}$$

Cyanomercurate de bromoéthylcinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5BrHg(CAz)$.] — Cette combinaison est à tous les points de vue entièrement analogue à la précédente. C'est un précipité blanc, lourd, cristallin, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores qui, séchées à 110°, ne perdent pas de poids, et fondent vers 200°, en noircissant et se décomposant :

	Calculé	Trouvé
C	42,14	41,98
H	4,12	4,41
Hg	30,54	30,37

Cyanomercurate de chlorobenzylchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^7H^7ClHg(CAz)^2$.] — Précipité blanc cristallin ; par cristallisation dans l'alcool, on obtient des prismes incolores brillants qui fondent à 220° en se décomposant :

	Calculé	Trouvé
Hg	29,74	30,13

Cyanoargentate d'iodoéthylcinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5IAgCAz$.] — Si on ajoute en agitant du cyanure d'argent en quantité théorique à la solution aqueuse chaude d'iodoéthylate de cinchonine, une partie du cyanure d'argent se transforme en iodure d'argent, tandis qu'une autre reste visiblement en solution. Si on filtre rapidement au bout de quelque temps, après ébullition, le précipité d'iodure d'argent renferme encore nettement inaltéré du cyanure d'argent. De la liqueur filtrée se séparent par refroidissement de petites aiguilles incolores réunies en flocons, qui après avoir été séchées, fondent à 195°, et correspondent au sel double de composition mentionnée plus haut. On peut retirer de l'eau-mère plusieurs autres portions

cristallisées, qui sont des mélanges de ce sel double et d'iodoéthylate de cinchonine inaltéré. Celui-ci cristallise ensuite presque pur. Par évaporation des dernières eaux-mères, on retire du cyanoéthylate de cinchonine en quantités variables, d'autant plus considérables, que l'on a séparé davantage d'iodure d'argent ou, en d'autres termes, que le mélange a été bouilli plus longtemps.

Le sel double est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et l'alcool, insoluble dans l'éther. Par une vive ébullition avec de l'eau à feu nu, ou mieux en tube scellé à 100 ou 105°, il se décompose en iodoéthylate de cinchonine, et iodure d'argent.

Par addition d'acide azotique étendu à froid, les solutions abandonnent l'iodure d'argent quantitativement, en dégageant de l'acide prussique, et fournissant du nitrate de cinchonine.

D'après cela, il est très vraisemblable que sa constitution correspond à la formule suivante :

$$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5CAz.AzI$$

	CALCULÉ	TROUVÉ
C..........	45,21	45,05
H..........	4,62	4,69
Az........	18.49	18,45
I.	21,5	21,5

On a échoué dans les tentatives d'obtenir le sel double [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5CAzAzCzA$] entraitant une molécule d'iodoalcoylate par deux molécules de cyanure d'argent. C'est-à-dire qu'on peut bien admettre l'existence de ce sel dissous, mais qu'on n'a pu l'obtenir sous forme solide.

Si on traite l'iodoalcoylate par un excès de cyanure d'argent (un peu plus d'une molécule), on peut, comme c'est bien compréhensible, obtenir par cette voie avec un bon rendement, le cyanoéthylate de cinchonine. C'est de même le cas pour le bromoéthylate

Cyanure double d'argent et de bromoéthylcinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2OC^2H^5BrAgCAz.$] — Il forme de petites aiguilles incolores, anhydres, fondant vers 194° en se décomposant. Il fournit quantitativement du bromure d'argent, par ébullition avec l'eau à feu nu, ou par addition d'acide azotique étendu.

	CALCULÉ	TROUVÉ
C..........	49,16	49,0
H..	5,03	5,25
Ag..	20,11	19,89
Br.........	14,90	14,79

Si on traite dans des conditions convenables les dihalogènes alcoylés des alcaloïdes du quinquina, par les sels d'argent, d'autres acides et de l'eau, on peut y remplacer les halogènes par d'autres halogènes, ou par des restes d'acides. Nous avons préparé à partir du diiodéthylate de cinchonine, les combinaisons correspondantes.

Dinitroéthylate de cinchonine (1) [$C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5OAzO^2)^2.$] — Pour le préparer, on pulvérise le mieux possible et séparément le diiodoéthylate (une molécule) et le nitrate d'argent (2 molécules), puis on les mélange bien ensemble, on porte le mélange sur un filtre, et on extrait avec la plus petite quantité d'eau possible.

La liqueur filtrée est placée encore chaude dans un dessiccateur, et abandonnée à la cristallisation. On obtient de grands cristaux tabulaires transparents, qui sont stables à l'air. Ils ne perdent pas de poids à 105°. et commencent à brunir à une température plus élevée. Ils fondent à 245°, en se boursouflant vivement. Si on entreprend la préparation à la manière habituelle, par double décomposition des solutions d'halogène alcoylé et de nitrate d'argent, il est bien difficile d'obtenir des cristaux, même en partant des produits purs. Toujours est-il que par évaporation des solutions sur l'acide sulfurique, nous avons toujours obtenu des produits résineux rouges.

Les cristaux de dinitroéthylate de cinchonine sont anhydres, comme le prouve la combustion suivante, effectuée sur une substance séchée à 70-80° (perte, 0,16 °/₀) :

	CALCULÉ	TROUVÉ
C..........	60,07	60,14
H	6,72	6,89

Si on acidifie le dinitroalcoylate avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on additionne la solution de chlorure de platine, le *chloroplatinate* [$C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5Cl)^2PtCl^4+H^2O$] se précipite comme une poudre cristalline jaune (2). Il perd son eau par dessiccation à 115°, et fond en se décomposant vers 246-247°.

(1) Carl Heil, *Inaug. Dissert.*, Fribourg en Brisgau, 1883.

(2) Le même chloroplatinate a déjà été préparé antérieurement par Claus et Schenk (voir plus loin), en ajoutant un excès de chlorure de platine au dibromoéthylate de cinchonine. Schenk le décrivit comme anhydre. Dans le produit séché à 100°, il trouva Pt=2 ,87, 25,82 25,64 °/₀. En composant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient alors le dichloréthylate de cinchonine, par évaporation sur l'acide sulfurique comme une masse cristalline faiblement jaunâtre, fondant à 190° et très soluble dans l'eau. (Emile Schenk.—*Inaug. Dissert.*, Fribourg, 1881.)

La substance séchée à l'air, conduit au résultat suivant :

	CALCULÉ	TROUVÉ
C..........	35,36	35,31
H..........	4,35	4,72
Pt..........	24,9	24,72

La détermination du platine du sel séché à 115° donne :

	CALCULÉ	TROUVÉ
Pt..........	25,86	26,04

Disulfoéthylate de cinchonine [$C^{19}H^{22}Az^{2}O(C^{2}H^{5})^{2}SO^{4} + 2H^{2}O$.] — Il est encore plus difficile à obtenir pur et cristallisé. Il forme des agrégats de cristaux, consistant en aiguilles jaunâtres. Ils fondent à 120° dans leur eau de cristallisation ; en continuant prudemment la chauffe, ils se concrètent de nouveau, et fondent alors vers 208°, en se décomposant vivement et en écumant.

Une détermination directe d'eau de cristallisation n'a pas pu être effectuée : la détermination d'acide sulfurique de l'alcoylate séché à l'air, prouve l'existence de deux molécules d'eau de cristallisation.

	CALCULÉ	TROUVÉ
S..........	6,61	6,5

Dichloroéthylate de cinchonine [$C^{19}H^{22}Az^{2}O(C^{2}H^{5}Cl)^{2} + 2H^{2}O$.] — On ne peut l'obtenir que difficilement, sous forme d'une masse cristalline hygroscopique, qui fond à 120° dans son eau de cristallisation, redevient solide par perte d'eau, mais en brunissant, et fond à 205° en se décomposant complètement.

Le sel séché à l'air présente une teneur en chlore correspondant à 2 molécules d'eau de cristallisation.

	CALCULÉ	TROUVÉ
Cl..........	15,46	15,01

Le disulfoéthylate de cinchonine préparé de la manière indiquée plus haut, fut traité par le cyanure de baryum, en vue d'obtenir par double décomposition le dicyanoéthylate de cinchonine de formule [$C^{19}H^{22}Az^{2}O(C^{2}H^{5}CAz)^{2}$.]

La double décomposition s'effectue bien dans le sens voulu ; il se sépare du sulfate de baryum, et il se forme le dicyanoéthylate ; seulement, celui-ci ne peut en aucune manière être isolé de sa solution, et obtenu sous forme solide. Si on concentre la solution aussi prudemment que possible, en évitant toute élévation de température, il se produit toujours une décomposition, avec mise en liberté d'acide prussique, et formation d'une matière colorante violette. On obtient finalement un produit tantôt huileux, tantôt résineux, coloré en brun violet.

En tout cas, on ne peut méconnaître, d'après le cours extérieur de cette décomposition, que l'introduction de la seconde molécule de cyanure d'éthyle, a exercé sur les propriétés et le caractère de toute la combinaison, son action dans un tout autre sens qu'on ne le constata lors de l'introduction de la première molécule. Il se dégage alors comme une conséquence incontestable, que cet atome d'azote auquel se rattache dans la cinchonine et les autres alcaloïdes du quinquina la première molécule d'halogène alcoylé, a une fonction essentiellement différente de celle du second atome d'azote auquel s'unit la seconde molécule d'halogène alcoylé qui s'introduit dans l'alcaloïde. Ces observations reçoivent une importance toute particulière de ce que j'ai observé antérieurement pour les cyano-alcoylates de quinoléine (1) une conduite toute analogue à ce qui se passe pour les mono et dicyanoéthylates de cinchonine.

Combinaison du cyanure de mercure et du diiodéthylate de cinchonine [$C^{19}H^{22}Az^{2}O(C^{2}H^{5}I)^{2}2Hg(Az)^{2}$.] — Si on mélange des solutions concentrées chaudes de diiodoéthylate de cinchonine et de cyanure de mercure, il se sépare une huile jaune qui se rassemble au fond du vase, et se prend par refroidissement en une masse vitreuse très dure. Si on réunit les solutions froides des deux combinaisons, il se forme un précipité pulvérulent jaune clair, qui se colore en rouge par la dessiccation. Il se dissout dans beaucoup d'alcool bouillant, et se sépare de nouveau sous forme d'une poudre, de cette solution, par le refroidissement.

Le produit séché à l'air ne perd pas de poids par la chaleur à 110°, il commence à se colorer en violet vers 120°, et fond à 155°, en se décomposant vivement. Cette combinaison n'est pas attaquée à froid par l'acide azotique étendu. Elle ne s'y dissout que par la chauffe à feu nu, et abandonne alors par refroidissement de la solution claire, des paillettes cristallines d'iodure rouge de mercure. L'analyse de la substance séchée à 100°, fournit les nombres suivants :

	CALCULÉ	TROUVÉ
C..........	29,19	28,84
H..........	2,88	3,25
I..........	36,01	36,56

(1) *Berichte*, tome XVIII, p. 1308.

Combinaison du cyanure de mercure avec le dibromoéthylate de cinchonine [$C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5Br)^2 2Hg(CAz)^2$] — Le dibromoéthylate de cinchonine a été préparé d'abord par Emil Schenk. (*Inaug. Dissert.* Fribourg, 1881.) On l'obtient en chauffant le monobromoéthylate desséché et additionné de quelques gouttes d'alcool absolu, avec la quantité théorique de bromure d'éthyle, en tube scellé à 140°. Le dibromoéthylate cristallise dans l'alcool absolu en cristaux anhydres, jaune clair ; il est précipité de cette dissolution par l'éther, en une poudre cristalline presque incolore. Dans l'eau, il est très facilement soluble, et cristallise de la solution suffisamment concentrée, par séjour au dessus d'acide sulfurique, en grands prismes jaunes et en tables épaisses, qui renferment deux molécules d'eau. On a obtenu cependant quelquefois aussi dans l'eau des cristaux anhydres presque incolores. Les cristaux cèdent leur eau à 120°, sans subir d'autres modifications ; en continuant à chauffer, ils fondent vers 260°, en brunissant et se décomposant.

Les cristaux jaunes séchés à l'air permettent de trouver :

	CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5Br)^2 2H^2O$	TROUVÉ	
Br	29,2	29,02	
H^2O	6,57	6,80	6,33

Pour la substance séchée à 120°, on trouve :

	CALCULÉ	TROUVÉ	
C	54,0	54,2	
H	6,2	6,8	
Br	31,2	31,09	30,84

Schenk a également étudié l'action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle, sur le monobromoéthylate. L'action d'un excès d'iodure de méthyle (3 molécules), en solution aqueuse alcoolique et en vase ouvert, fournit, après dix heures de chauffe, comme produit principal, le monoiodométhylate de cinchonine.

La chauffe en tube scellé avec de l'iodure de méthyle (3 molécules), seul ou additionné d'un peu d'alcool absolu, donna des masses variables de diiodométhylate et iodiméthyliodoéthylate comme produits prépondérants, et les monoiodométhylate et éthylate comme produits accessoires. La chauffe en tube scellé à 140°, pendant quatre ou cinq heures, avec la même quantité d'iodure de méthyle, fournit le diiodroéthylate presque pur. La substitution de l'iode au brome est pour ainsi dire complète dans tous les cas. A partir de ce *dibrométhylate de cinchonine*, on prépare la combinaison cyanée, comme on l'a fait pour le diiodoéthylate. C'est un précipité blanc qui se transforme par ébullition avec l'eau en une masse épaisse, visqueuse, jaune. Cette substance est soluble dans l'alcool bouillant, et s'en précipite comme une poudre cristalline incolore ; après dessiccation, elle fond à 180° en une masse noirâtre, se décomposant en se boursouflant :

	CALCULÉ POUR $C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5Br)^2[Hz(CAz)^2]^2$	TROUVÉ
Hg	39,3	39,0

Combinaison du cyanure d'argent et du diiodoéthylate de cinchonine. — Nous n'avons pas réussi à l'obtenir à l'etat de pureté. Si on ajoute du cyanure d'argent à une solution froide du diiodoéthylate, on reconnaît l'existence d'une double décomposition, à la coloration jaune de l'iodure d'argent formé. Mais il se produit en même temps dans le précipité une substance organique, et il reste du cyanure d'argent inaltéré :

$$C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5I)^2(AzcAz)^2 \text{ ou } C^{19}H^{22}Az^2O(C^2H^5Az)^2(AzI)^2.$$

On ne peut isoler de ce mélange la combinaison désirée, puisqu'elle est insoluble dans l'eau et l'alcool froids, et que la chaleur le décompose au sein de l'un comme de l'autre des dissolvants : il se produit une coloration violette déjà mise en évidence à propos du dicyanoéthylate de cinchonine. La dernière combinaison est aussi dissoute dans le liquide de réaction, car, dès qu'on le concentre, il se dégage de l'acide prussique, et la coloration violette apparait.

Le cours de la double décomposition entre le cyanure d'argent et le dibromoéthylate de cinchonine est entièrement analogue. Ici aussi, on ne peut isoler la combinaison double par suite de son insolubilité dans l'alcool froid, et elle subit également sous l'action de la chaleur, une decomposition profonde, qui se traduit par un dégagement d acide prussique et l'apparition de matières colorantes.

On a déjà attiré l'attention sur cette instabilité qui prête quelque chose de caractéristique au second groupe cyanéthylique de ces dicyanoéthylates des bases du quinquina ; on peut en dire autant des combinaisons doubles correspondantes de la quinoléine, tandis que l'iodoéthylate et la bromoéthylate de quinoléine s'unissent facilement au cyanure de mercure, pour donner des combinaisons doubles, ces deux alcoylates présentant avec le cyanure d'argent exactement la même allure que celle qui caractérise les dialcoylates de la cinchonine.

VERRERIE — CÉRAMIQUE — ÉMAUX

Revue des Perfectionnements de l'Industrie du verre

Par **M. R. Zsigmondy**

(Résumé d'après *Dingler's polyt. Journ.*, Septembre et Novembre 1893.)

Les relations entre les propriétés physiques et la composition chimique des verres, ont fait, durant ces dernières années, l'objet de plusieurs importants travaux dont l'industrie a déjà pu tirer profit. Au premier rang, nous devons mentionner les recherches du laboratoire de verrerie pratique d'Iéna qui a, d'autre part, mis gracieusement à la disposition des savants, les verres dont ils avaient besoin pour leurs études.

Citons d'abord les déterminations de chaleurs spécifiques de verres de compositions diverses, exécutées par Winkelmann. La part de chacun des constituants a été fixée de telle sorte, que connaissant la composition d'un verre, il est facile, grâce aux formules et aux tableaux de l'auteur, de calculer la chaleur spécifique correspondante.

Deux mémoires de O. Schott sur les températures auxquelles les verres perdent leurs tensions internes, et sur les coefficients de dilatation des verres, méritent toute l'attention des techniciens. Leurs indications ont permis de réaliser des thermomètres à mercure donnant les températures jusqu'à 500° C. et de construire des thermomètres dont le zéro est à peu près inamovible; ils ont conduit à des perfectionnements pratiques d'un grand intérêt par l'application du verre combiné, « Verbundglass », sorte de verre particulièrement résistant aux actions mécaniques et chimiques.

Plusieurs auteurs. Kohlrausch, R. Weber, Mylius, Foerster et d'autres, se sont occupés de l'attaque du verre par l'eau et les agents chimiques.

Un nouvel agent de coloration des verres, le sélénium, a été introduit dans la fabrication des verres rouges.

Enfin, de nombreux brevets concernant les fours, machines et appareils divers, les procédés de fabrication, méritent d'être mentionnés, bien qu'on ne puisse encore se prononcer en parfaite connaissance de cause sur leur valeur pratique.

Études sur les propriétés physiques des verres

Chaleurs spécifiques des verres de diverses compositions.

Ces recherches, dues à Winkelmann « *Annalen der Physik und Chemie*, 1893, p. 401 », ont porté sur 18 sortes de verres de composition connue, fournis par le laboratoire d'Iéna. Les déterminations de chaleur spécifique ont été faites d'après la méthode de Regnault.

Le tableau I donne la composition des verres. Le tableau II les chaleurs spécifiques trouvées et calculées.

TABLEAU I. — Composition chimique

Nos de l'essai	Nos de fabrique.	SiO^2	Bo^2O^3	ZnO	PbO	MgO	Al^2O^3	As^2O^5	BaO	Na^2O	K^2O	Li^2O	CaO	P^2O^5
1	S.185	—	71.8	—	—	—	22.4	—	—	—	—	5.8	—	—
2	S 205	—	69.1	—	—	—	18.0	0.2	4.7	8.0	—	—	—	—
3	172 (3)	64.4	12.0	—	—	11.	4.5	—	—	8.0	—	—	—	—
4	164 (3)	55 0	—	—	—	—	17.0	—	—	14 0	14.0	—	—	—
5	802	71.0	14 0	—	—	—	5 0	—	—	10.0	—	—	—	—
6	16 (3)	67.3	2 0	7.0	—	—	2.5	—	—	14 0	—	—	7.0	—
7	165 (3)	73.8	—	5 0	—	—	3.5	—	—	10 5	—	—	7.0	—
8	1419	67.9	—	5.8	8.1	—	1.0	0 3	—	16.8	—	—	—	—
9	S.201	—	3.0	—	—	—	10.0	0.5	—	—	12.0	—	—	70.5
10	290	58.7	—	—	—	—	—	0.3	—	—	33.0	—	8.0	—
11	665	—	41.0	59.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	121 (3)	51.3	14.0	5.0	—	—	4.5	0.2	25.0	—	—	—	—	—
13	S.206	—	3.	—	—	—	8	1.5	28.0	—	—	—	—	59 4
14	S 95	—	3.	—	—	—	1.5	1.5	3.8	—	—	—	—	56.0
15	1492	34.2	10.2	7.8	—	—	5.0	0.7	42.1	—	—	—	—	—
16	S.120	—	42.8	—	52.	—	5.0	0.2		—	—	—	—	—
17	O 331	45.22	—	—	46.	—	—	0.2	—	1.0	7.5	—	—	—
18	S.163	22.0	—	—	78.	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU II. — Chaleurs spécifiques

Nos de l'essai	Trouvées	Calculées d'après Kopp	Différence en pour cent. Observation — Calcul
1	0.2318	0.2652	— 14.4 %
2	0.2182	0.2406	— 10.3 »
3	0.2086	0.2180	— 4.5 »
4	0.2044	0.2122	— 3.8 »
5	0.2038	0.2139	— 6. »
6	0.1988	0.2038	— 2.5 »
7	0.1958	0.2020	— 3.2 »
8	0 1907	0.1935	— 1.5 »
9	0.1901	0.2169	— 14.1 »
10	0 1887	0.1898	— 0.6 »
11	0 1664	0.1776	— 8.1 »
12	0.1617	0.1704	— 5.1 »
13	0.1589	0.1766	— 11.0 »
14	0.1464	0 1603	— 9.5 »
15	0.1398	0 1442	— 3.2 »
16	0.1359	0.1431	— 5.3 »
17	0 1257	0 1272	— 1.2 »
18	0.08174	0.07969	+ 2.5 »

Les chaleurs spécifiques des verres varient donc entre des limites assez étendues, de 0 2318 à 0,0817, et, comme on devait s'y attendre, ce sont les verres dont les constituants ont les poids atomiques les plus faibles, qui ont les chaleurs spécifiques les plus fortes, et réciproquement.

Les valeurs de la seconde colonne ont été obtenues d'après la règle de Woestyne :

$$C = \frac{N_1A_1C_1 + N_2A_2C_2 + N_3A_3C_3 + \ldots}{N_1A_1 + N_2A_2 + N_3A_3 + \ldots}$$

C étant la chaleur spécifique cherchée de la combinaison.

C_1 C_2.. les chaleurs spécifiques des éléments.

A_1 A_2.. les poids atomiques des mêmes éléments.

N_1 N_2.. le nombre des atomes de chaque élément contenus dans la combinaison.

D'après cette formule, on calcule, au moyen des chaleurs atomiques déterminées par Kopp, les chaleurs atomiques des constituants des verres :

Chaleurs spécifiques		Chaleurs spécifiques	
ZnO	— 0.128	BaO	— 0.0680
Bo^2O^3	— 0.249	Na^2O	— 0.2709
Al^2O^3	— 0.241	K^2O	— 0.1787
SiO^2	— 0.197	CaO	— 0.1860
As^2O^5	— 0.125	P^2O^5	— 0.2169
PbO	— 0.0466		

En portant ces valeurs dans la formule :

$$C = \frac{p_1K_1 + p_2K_2 + p_3K_3 \ldots}{p_1 + p_2 + p_3 \ldots}$$

K_1 K_2.. étant les chaleurs spécifiques des constituants.

p_1 p_2.. les poids relatifs de ces constituants dans le verre examiné, on obtient les valeurs de la table II « calculées d'après Kopp ».

Si, au lieu des chaleurs atomiques *calculées*, on se sert, autant que possible, des valeurs *observées*, la concordance entre l'expérience et le calcul devient meilleure.

L'auteur, en prenant comme base la chaleur atomique de l'oxygène dans ses combinaisons solides, indiquée par Wullner, a calculé pour BaO, Mn^2O^3, Na^2O, etc, en partant des chaleurs spécifiques des chlorures ou autres composés solides correspondants, les chaleurs spécifiques suivantes :

Chaleurs spécifiques		Chaleurs spécifiques	
ZnO	— 0.1248	Mn^2O^3	— 0.1661
Al^2O^3	— 0 2074	Na^2O	— 0.2674
SiO^2	— 0.1913	K^2O	— 0.1860
As^2O^5	— 0.1276	SiO^2	— 0.4597
PbO	— 0.0512	CaO	— 0.1903
MgO	— 0 2439	P^2O^5	— 0.1902
BaO	— 0.0673		

Admettant de plus pour l'acide borique la valeur 0.2272, moyenne réduite des chaleurs spécifiques de ses combinaisons, on obtient, en calculant les chaleurs spécifiques des verres avec les valeurs ci-dessus, les chiffres de la colonne C' de la table III.

TABLE III

Nos de l'essai	Chaleur spécifique		Différence C — C' en pour cent	Poids spécifique S	Produit S × C
	Observée C	Calculée C'			
1	0.2318	0.2415	— 4.2 %	2.23	0.51
2	0.2182	0.2192	— 0.5 »	2.24	0.48
3	0.2086	0.2080	+ 0 3 »	2.42	0.50
4	0.2044	0.2040	+ 0.2 »	2.48	0.50
5	0.2038	0.2049	— 0.5 »	2.37	0.48
6	0.1988	0.1983	+ 0.3 »	2.58	0.51
7	0.1958	0.1964	— 0.3 »	2.48	0.48
8	0.1907	0.1888	+ 1.0 »	2.63	0.50
9	0.1901	0.1944	— 2 3 »	2.59	0.49
10	0.1878	0.1893	— 0.3 »	2.58	0 47
11	0.1644	0.1668	— 1.5 »	3.52	0.57
12	0.1617	0.1626	— 0.6 »	2.80	0.46
13	0 1589	0.1573	+ 0.9 »	3.07	0 49
14	0.1464	0.1439	+ 1.0 »	3.23	0.47
15	0.1398	0.1579	+ 1.4 »	3.54	0.49
16	0.1359	0 1344	+ 1.1 »	3.69	0 50
17	0.1257	0.1272	— 1.2 »	3.58	0 45
18	0.08174	0.08201	— 0.3 »	5.83	0.47

Abstraction faite du verre n° 1, à base de lithine, on voit que la chaleur spécifique d'un verre peut se calculer au moyen des chaleurs spécifiques de ses constituants avec une grande approximation, l'erreur moyenne étant à peine de 1 0/0. Le poids spécifique s'accroît assez régulièrement, tandis que la chaleur spécifique diminue.

O. Schott a publié, sur les propriétés physiques des verres, (*Zeitschr. f. Instrumentenkunde*, 1891, p. 331) et sur un nouveau verre pour thermomètres, une étude fort intéressante à laquelle se lie un autre travail du même auteur sur la dilatation des verres, et sur le verre combiné (*Verbundglass*. Voir *Verh. d. Viz Befoerderung d. Gewerbefleisses*. 1892, p. 161).

Schott a déterminé les températures auxquelles les plus petites particules du verre peuvent encore subir une déformation permanente, celles où se produisent les premiers indices de ramollissement. A cet effet, il a découpé dans des baguettes de verre, des cylindres de 10 à 15 m/m de diamètre et 20-40 m/m de longueur, dont les extrémités ont été parfaitement dressées et polies. En examinant ces cylindres dans le sens de la longueur, à la lumière polarisée, on voit se produire les phénomènes particuliers aux cristaux à un axe : une croix noire avec des anneaux colorés dont le nombre dépend de l'intensité de la tension interne du verre. Si l'on réchauffe les cylindres jusqu'au point de ramolissement, les tensions s'égalisent, et le nombre des anneaux diminue. En chauffant dans un thermostat les cylindres constitués par cinq verres, dont on trouvera plus loin la composition, la diminution du nombre des anneanx a été constatée après 20-24 heures de chauffe :

a) pour le Crow n° 682 .... entre 400 et 410°C.
b) » le Flint n° 672............................ » 350 — 360°
c) » le Crown borosilicaté n° 792.................. » 400 — 410°
d) » le verre à thermomètre normal d'Iéna......... » 400 — 410°
e) » le verre à thermomètre borosilicaté 59 (3)...... » 430 — 440°

Cette température de premier ramollissement ne doit pas être confondue avec la température où le verre se ramollit au point d'être plastique, et de se laisser courber ou souffler ; celle-ci est beaucoup plus élevée, comme il résulte des essais suivants du même auteur.

On construit avec le verre 59 (3) deux thermomètres à mercure gradués de 0 à 500°C. ; au-dessus de l'échelle, la tige capillaire s'élargit en une petite ampoule qu'on scelle sous une pression d'azote de dix atmosphères. On dispose ces instruments dans un thermostat où on les maintient pendant 2 à 3 jours à 470-477°C., puis pendant 9 jours à 360°C. On laisse ensuite refroidir lentement.

Malgré la pression due à la haute température, qu'on peut estimer entre 27 et 28 atmosphères, le réservoir à mercure n'a pas subi de dilatation permanente ; au contraire, le retrait du verre l'a rétréci, et a élevé la colonne mercurielle de 13 et 15° C. Les forces qui tendent à équi-

librer les tensions internes sont donc peu ou point influencées par la pression ; le verre n'est pas encore plastique à 470°. En poursuivant l'expérience, on a reconnu qu'à 630° environ, par comparaison avec un thermomètre à air, l'un des instruments construits avec le verre 59 (3) s'est légérement déformé sous la pression intérieure.

La plasticité du verre ne se manifeste qu'à une température de beaucoup supérieure à la température de *premier* ramollissement, et il est à présumer qu'on pourra construire des thermomètres à mercure pour des températures bien plus élevées, peut-être pour 550°C.

Deux thermomètres ont été établis avec le verre 59 (3) et recuits ; l'un, n° 2503, a été refroidi lentement dans le thermostat ; l'autre n° 2502, a été refroidi à l'air Les deux instruments ont été portés à 100° pendant 12 heures, puis brusquement refroidis jusqu'à 32°C. Le 0 s'est élevé de 0°06 dans le thermomètre refroidi sans précaution, et seulement de 0°02 dans l'autre. On peut donc envisager le 0 du thermomètre recuit et refroidi lentement, comme pratiquement invariable.

Un thermomètre du verre 63 (3) n° 2513 (1), refroidi sans précaution, au lieu d'une ascension du 0, a montré au contraire une dépression de 0°05.

Baudin, fabricant de thermomètres à Paris, prévient le déplacement du 0 dans les instruments destinés à la mesure des températures élevées, en recuisant les tubes durant 8 jours dans du soufre bouillant. Schott maintint pendant 4 jours dans un bain de soufre bouillant un cylindre du verre 59 (3) apparaissant à la lumière polarisée, constellé d'innombrables anneaux ; après ce recuit, le nombre des anneaux était réduit à trois. La méthode de Baudin offre donc, à défaut d'une installation spéciale, un moyen commode pour le fabricant de thermomètres, de résoudre les tensions internes du verre.

Détermination des coefficients de dilatation de différents verres.

La plupart des données de la littérature scientifique sur les coefficients de dilatation des verres se rapportent à des verres de composition inconnue. Leur valeur de ce chef est bien restreinte. Seul, Regnault (*Mém. de l'Acad.* 21 p. 205), a publié une série de déterminations de dilatation de 11 verres, dont il indique la composition. Il n'est guère possible de tirer de ces chiffres des règles sur l'influence spécifique de chacun des oxydes constituants sur la dilatation. On ne pouvait attendre quelques lumières sur ce sujet, que d'un travail méthodique portant sur un assez grand nombre de verres de composition bien connue. Le laboratoire d'Iéna était bien placé pour l'entreprendre. Les coefficients de dilatation déterminés par le professeur Winkelmann et les docteurs Straubel et Pulfrich sont groupés dans le tableau des pages 543, 544, 545 et 546 (*Annales de Wiedemann* 1889, p. 453), par ordre de coefficients croissants :

Un résultat important qui frappe à la première inspection des tableaux, c'est l'influence qu'exercent les alcalis sur le coefficient de dilatation des verres. En augmentant la dose de l'alcali dans un verre, on peut communiquer à celui-ci un coefficient de dilatation presque voisin de celui du fer ou du nickel.

Les tableaux font ressortir un autre résultat que les expériences acquises ne permettaient guère de prévoir : les coefficients de dilatation des différents verres entre les mêmes limites de température varient entre des limites très larges, du simple au triple. Dans les verres ordinaires, les oxydes métalliques, chaux, baryte, oxyde de zinc, alumine, litharge, n'exercent qu'une influence peu marquée sur le coefficient de dilatation. Voir notamment les verres O, 154 (n° 11) et O, 165 (n° 14) dans lesquels la teneur en oxyde de plomb varie de plus du simple au double, pour un coefficient de dilatation voisin. Les 36 0/0 de PbO en plus sont à peu près compensés par la diminution de 8,5 0/0 d'alcali.

De même dans les verres n°s 10, 11 et 12, on voit le peu d'influence de la dose de baryte ou d'oxyde de zinc, à proportion d'alcali égale.

Les verres phosphatés ne diffèrent pas beaucoup, au point de vue de la dilatation, des verres siliciques. Les verres boratés se distinguent au contraire par leur faible dilatation.

Le verre au borate de zinc, sans alcali, (n° 1) est de tous les verres expérimentés, celui qui se dilate le moins.

Au point de vue pratique, les diverses qualités de verre expérimentées par Schott, n'offrent pas un moindre intérêt. Jusqu'ici, l'opinion qu'un verre, pour être utilisable, doit contenir à côté d'acide silicique et d'un oxyde de métal di ou tri-atomique une certaine proportion d'un oxyde de métal mono-atomique (métal alcalin ou thallium également mono-atomique (2), était généralement accréditée. Cependant Schott nous montre un verre (n° 2) 121 (3) exempt

(1) Toutes ces indications se rapportent aux verres dont la composition est détaillée dans le grand tableau qu'on trouvera plus loin.

(2) Bien que par son protoxyde, l'hydrate TlOH et le chlorure TlCl le thallium puisse être rapproché des métaux alcalins, on admet plus généralement qu'il appartient, comme l'a indiqué Mendeleief, au 3e groupe Al-Zn. etc.

Coefficients de dilatation cubique des verres

Nos d'ordre	Nos de fabrication	Désignation du verre	Composition chimique	Intervalles de températures	Coefficient de dilatation pour 1°C (1)	OBSERVATIONS
1	165	Borate de zinc (sans alcali).	ZnO—59 % Bo^2O^3—41	10°.35—92°.88	0.1097	Fondu au creuset de platine. Ne peut être travaillé à la lampe.
2	121 (3)	Borosilicate de baryte (sans alcali.)	BaO—25 % ZnO—5 Al^2O^3—4.5 Bo^2O^3—14. Mn^2O^3—0.08 SiO^2—51.22 As^2O^5=0.2	12°.67—89°.78	0.1375	Peut être soufflé à la canne et travaillé à la lampe.
3	O—658	Flint léger borosilicique	PbO—25 % Na^2O—1 K^2O—3 Bo^2O^3—31 Al^2O^3—7 Mn^2O^3—0.05 SiO^2—32.75 As^2O^5—0.2	7.18—91.8	0.1570	Indice de réfraction pour D=1.545
4	428	Verre au borate de plomb.	PbO—32 % Al^2O^3—12 Bo^2O^3—56	0—100	0.1610	
5	458	Verre au borate d'aluminium.	Li^2O—6 % Al^2O^3—30 Bo^2O^3—64	0—100°	0.1680	
6	59 (3)	Verre borosilicique pour thermomètres	Na^2O Al^2O^3 Bo^2O^3 Mn^2O^3 SiO^2	0—100°	0.1770	Refroidi à l'air libre. Se travaille à la lampe.
7	59 (3)	Id.	Id.	Id.	a=0.1720 b=0.1700	Refroidi lentement dans le thermorégulateur.
8	S—205	Crown boraté léger.	Na^2O—8 % BaO—4.7 Al^2O^3—18 As^2O^5—0.2 H^3BO^3—69.1	14°.4—94°.4	0.2024	Indice de réfraction pour D=1.507.
9	O—118	Flint silicique ordinaire.	K^2O—6 % Na^2O—0.5 PbO—46.7 Mn^2O^3—0.05 As^2O^5—0.2 SiO^2—47.55	0—100°	0.2193	Indice de réfraction pour D=1.613
10	O—479	Comme le précédent	K^2O—7.5 Na^2O—0.2 PbO—46.4 Mn^2O^3—0.05 As^2O^5—0.2 SiO^2—45.15 Al^2O^3—0.5	15.7—92°2	0.2363	Indice de réfraction pour D=1.612
11	O—154	Flint silicique léger.	K^2O—8 % Na^2O—3. PbO—33. Mn^2O^3—0.08 As^2O^5—0.2 SiO^2—54.22 Bo^2O^3—1.5	12°.9—97°.6	0.2377	Indice de réfraction pour D=1.571
12	O—885	Crown lourd au silicate de baryum.	K^2O—7.5 Na^2O—1. BaO—29. ZnO—10.3 Bo^2O^3—3. As^2O^5—0.4 Mn^2O^3—0.07 SiO^2—48.73	18°.9—93°.1	0.2379	Indice de réfraction pour D=1.572

(1) Ajouter 4 zéros entre la virgule et le premier chiffre marquant. Au lieu de 0.1097 lire 0.00001097, etc.

Nos d'ordre	Nos de fabrication	Désignation du verre	Composition chimique	Intervalles de températures	Coefficient de dilatation pour 1°C (1)	OBSERVATIONS
13	0—627	Crown borosilicique	K^2O - 9.5 Na^2O—10. As^2O^5—0.2 ZnO—2. Bo^2O^3—10. Mn^2O^3—0 06 SiO_2 - 68.24	17°.5—94°.9	0.2393	Indice de réfraction pour D=1.513
14	0—165	Flint silicaté lourd.	PbO—69 % K^2O—2 5 Mn^2O^3—0.04 As^2O^5—0.1 SiO^2—28.36	19°.8—94°.5	0.2410	Indice de réfraction pour D=1.754
15	16 (3)	Verre normal pour thermomètres	ZnO—7 % CaO—7. Na^2O—14 Bo^2O^3—2. SiO^2—67.3 Al^2O^3—2.5 Mn^2O^3—0.2	14°.6—92°.2	0.2406	Indice de réfraction pour D=1.527 Refroidi dans le four à recuire ordinaire. Se travaille à la lampe.
16	16 (3)	Id.	Id.	0—100°	0.2440	Refroidi à l'air libre.
17	0—55	Crown silicique	K^2O - 16 % Na^2O—4. CaO—8. Bo^2O^3—2.5 Mn^2O^3—0.1 SiO^2 69. As^2O^5—0 4	a) 4°.85—18°.7 b) 18°.7-90.5	0.2583 0.2651	Indice de réfraction D=1.517
18	S—41	Crown phosphaté moyen	BaO—28 % P^2O^5—59.5 Al^2O^3—8. Bo^2O^3—3. As^2O^5—1 5	20°.3—92°.2	0.2613	Indice de réfraction D= 1.555
19	0—527	Flint léger barytique	K^2O—9.5 % Na^2O—1.5 BaO—20. PbO—10. As^2O^5—0 03 Mn^3O^3—0.05 ZnO—7. SiO^2—51.65	9°.95 à 93°.3	0.2701	Indice de réfraction D=1.522
20	0—1168	Crown à grande dispersion	PbO 13.15 % ZnO - 2. Na^2O—16.5 As^2O^5— 0.2 SiO^2—68.06 Mn^2O^3—0 09	15°.65—94°.2	0.2709	Indice de réfraction D=1.522
21	0—662	Crown silicaté ordinaire	K^2O—16 % Na^2O—5. ZnO—7. As^2O^5—0.4. SiO^2—68.07. Bo^2O^3—3.5 Mn^2O^3—0.03	17°.9—97°.2	0.2748	Indice de réfraction pour D=1.511 Refroidi lentement au thermorégulateur
22	0—662	Id.	Id.	17°.3—95.1	0.2895	Refroidi à l'air libre.
23	S—139	Crown phosphaté léger	K^2O—12 1/4 Al^2O^3—10. Bo^2O^3—3. P^2O^5—70.5. MgO—4. As^2O^5—0.5	17°.7—92°.7	0.2792	Indice de réfraction D=1.517
24	S—57	Verre très lourd au silicate de plomb	PbO—80.9 % SiO^2—19. As^2O^5—0.1	24.5—84	0,2804	Indice de réfraction D=1.962

(1) Ajouter 4 zéros entre la virgule et le premier chiffre marquant. Au lieu de 0.1097 lire 0.00001097, etc.

Nos d'ordre	Nos de fabrication	Désignation du verre	Composition chimique	Intervalles de température	Coefficient de dilatation pour 1°C (1)	OBSERVATIONS
25	—	Verre fusible de Thuringe	non déterminé	0—100	0.2814	Facile à travailler à la lampe.
26	63 (3)	—	Na^2O—18.5 % CaO—8. As^2O^5—0.3 Mn^2O^3—0 1 SiO^2—73.1	0—100	a) 0.2890 b) 0.2900	
27	0—1022	Crown silicaté ordinaire	K^2O—15 % Na^2O—5. BaO—9 6 ZnO—2. Bo^2O^3—2.5 Mn^2O^3—0.1 As^2O^5—0.4 SiO^2—65.4	17—95	0.2894	Indice de réfraction D = 1.517
28	81 (3)	Verre silicaté	K^2O—20 % Na^2O—3. CaO—11. Mn^2O^3—0.08 Al^2O^3—1.5 SiO^2—64.22 As^2O^5—0.2	0—100	a) 0.292 b) 0.292	Ce verre est hygroscopique, et ne peut être utilisé que dans un petit nombre de cas.
29	73 (3)	Verre silicaté.	K^2O—13 % Na^2O—10 CaO—3. Mn^2O^3—0.2 Al^2O^3—2. SiO^2—71.5 As^2O^5—0.3	0—100°.	a) 0.300 b) 0.300	Ce verre est hygroscopique, et ne peut être utilisé que dans un petit nombre de cas.
30	93 (3)	Id.	K^2O—11.5 % Na^2O—6. PbO—25. Mn^2O^3—0.2 Al^2O^3—2.5 SiO^2—54.6 As^2O^5—0 2	0—100°.	a) 0.305 b) 0.304	Id.
31	90 (3)	Id.	K^2O—25 CaO—5. Mn^2O^3—0.2 SiO^2—69.5 As^2O^5—0.3	0—100°.	a) 0.305 b) 0.305	Id.
32	82 (3)	Id.	K^2O—15 N^2aO—9 CaO—9 Mn^2O^3—0.15 Al^2O^3—2.5 SiO^2—64.1 As^2O^5—0.2	0—100°.	a) 0.312 b) 0.314	Id.
33	87 (3)	Id.	K^2O Na^2O PbO Mn^2O^3 Al^2O^3 SiO^2 As^2O^5 ZnO	0—100°.	a) 0.323 b) 0.324	Id.
34	83 (3)	Id.	K^2O—11 % Na^2O—8. PbO—34 Mn^2O^3—0.1 Al^2O^3—4. SiO^2—42.9	0—100°.	0.328	Id.

(1) Ajouter 4 zéros entre la virgule et le premier chiffre marquant. Au lieu de 0.1097 lire 0.00001097, etc.

Nos d'ordre	Nos de fabrication	Désignation du verre	Composition Chimique	Intervalles de températures	Coefficient de dilatation pour 1° C. (1).	OBSERVATIONS
35	102	Verre aluminique	K^2O } Na^2O } —26 Al^2O^3—12 ZnO—5. SiO^2—57.	17.8—96.5	0.3369	Se travaille à la lampe.
36	0—662	Crown silicique ordinaire	Voir n° 21	0—100°.	0.2770	Milieu d'un bloc Refroidi brusquement Tension interne très forte. Coefficient de dilatation apparent.
37	0—662	Id.	Id.	Id.	0.3020	Zone intermédiaire du même bloc. Coefficient apparent.
38	0—662	Id.	Id.	Id.	0.3275	Bord extérieur du même bloc. Coefficient apparent.

d'alcali, qui peut être travaillé au chalumeau et à la lampe. Ce verre, dans lequel les rapports atomiques calculés pour 6 SiO^2, sont exprimés par la formule :

$$6\ SiO^2,\ 0.44\ ZnO,\ 1.17\ BaO,\ 0.33\ Al^2O^3,\ 1.41\ Bo^2O^3$$

peut être considéré comme une dissolution de silicate aluminico-barytique dans du borate de zinc. On pourra sans doute en tirer quelques services pour la confection de divers ustensiles de laboratoire où l'exclusion d'un alcali peut offrir des avantages.

Signalons aussi les verres S-57 (n° 24) — silicate plombique — très lourd à 80 0/0 de PbO et 20 0/0 SiO^2, dont l'indice de réfraction D = 1.962 — et le verre aluminique 102 (3) — (n° 35) à 26 0/0 Na^2O, 12 0/0 Al^2O^3 et 57 0/0 SiO^2 (2).

Comme application de ces travaux sur la dilatation des verres, on peut signaler la confection de vases jaugés, composés d'un récipient extérieur en verre peu dilatable, et d'un vase intérieur en verre plus dilatable, dont les volumes et les coefficients de dilatation soient ainsi choisis, que la capacité intermédiaire reste, par compensation, indépendante de la température.

Autre observation intéressante : le verre, à l'état de tension interne, se dilate plus que le même verre amené à l'état de repos par un recuit, suivi d'un refroidissement lent.

Un cylindre en verre, à l'état de tension, prend, par le recuit à 100°, une sensible concavité de ses surfaces primitivement planes. Cette concavité s'atténue, mais ne disparaît pas par le refroidissement. Si l'on plane et polit à nouveau les surfaces terminales, elles restent planes par un recuit à 100° ; mais si l'on réchauffe à 200°, elles se courbent de nouveau. Ce phénomène est sans doute connexe à l'élévation du 0 dans les thermomètres. Aussi Schott présume-t-il que le verre 121 (3) qui, malgré une forte tension, ne présente aucune déformation au recuit, même lorsqu'il est refroidi brusquement, fournira des thermomètres à zéro invariable, sans qu'il soit nécessaire de les recuire.

Verre combiné (Verbundglas). — La connaissance des dilatations spécifiques des différents verres, a conduit Schott à une application intéressante : la fabrication de verres spécialement résistants à des changements brusques de température et au choc. Le *verre combiné* est une sorte de verre durci ; mais au lieu d'être obtenu par un refroidissement brusque, il est fourni par la superposition de deux ou trois sortes de verres à coefficients de dilatation déterminés. Les tensions sont les mêmes dans le verre combiné que dans le verre trempé, c'est-à-dire que les couches superficielles sont en état de compression, tandis que la couche intermédiaire est en état de dilatation. Dans le verre trempé, cet état est obtenu par un refroidissement rapide des couches superficielles, dans le verre combiné, par la superposition de couches d'un verre à faible coefficient de dilatation à un verre à forte dilatation.

Des matras en verre combiné remplis d'aniline ou de toluidine bouillante (193-200° C.), peuvent être impunément plongés dans l'eau à la température ordinaire. Un verre de lampe résiste à l'aspersion d'eau froide. Les tubes indicateurs de niveau, maintenus à 200° C. ne se brisent pas sous l'action de l'eau froide, etc. Ce verre offre un grand intérêt pour la verrerie de laboratoire.

(1) Ajouter 4 zéros entre la virgule et le premier chiffre marquant. Au lieu de 0.1097 lire 0.00001097, etc.

ACTION DE L'EAU ET DES DIVERS RÉACTIFS SUR LE VERRE.

La mesure de la conductibilité électrique fournit un moyen très commode de suivre et de mesurer les progrès de la dissolution du verre dans l'eau. (E. Pfeifer — *Wiedemann's Annalen* 44, p. 239). Ce moyen a été employé par E. Pfeifer et par F. Kohlrausch (*Berichte*, 1891, p. 3561) pour déterminer les quantités de substance cédée par le verre, à l'eau avec laquelle on l'a laissé plus ou moins longtemps en contact. Les résultats de la méthode ont d'ailleurs été contrôlés par des pesées.

Les essais ont porté sur 30 sortes de verres de composition connue, réduits en poudre fine; l'examen microscopique a permis d'estimer à 1 mètre carré environ la surface de contact offerte au solvant par 1 gramme de poudre de verre.

Les résultats obtenus confirment ce que l'on savait déjà, que la solubilité du verre varie entre des limites très larges, suivant sa composition. Elle peut aller depuis quelques millièmes, jusqu'à 30 0/0 du poids du verre initial dans les verres ordinaires, jusqu'à 50 0/0 avec certains verres non siliciques, comme le flint boraté d'Iéna. En général, les verres de bonne qualité cèdent à une première infusion toutes les parties solubles, de sorte que les infusions suivantes sont de moins en moins chargées. Tel est le cas notamment, des flints contenant peu ou point d'alcali. Au contraire, les verres ordinaires et les Crown anglais cèdent encore une partie de leur substance à l'eau, même alors qu'on les a laissés au contact de ce liquide souvent renouvelé pendant 6 mois et plus. Avec la température, la solubilité du verre augmente rapidement. Ainsi, en 7 heures de contact à 80° C., l'eau dissout presque autant de verre qu'en 6 mois à la température de 18° C. D'une façon générale, on reconnaît que, plus un verre est hygroscopique, et plus aussi sa solubilité dans l'eau est grande.

R. Weber a étudié la composition des verres les plus convenables pour les appareils et instruments de chimie ou de physique. Les différences indiquées à l'analyse entre un verre très défectueux et un verre de bonne qualité, sont souvent peu sensibles. C'est ainsi qu'une burette graduée, dont le verre, après quelques années, était devenu trouble, au point que la graduation était à peu près illisible, offrait la composition n° 1. Un matras dont la surface intérieure s'était recouverte d'un enduit gélatineux après quelques semaines de contact avec l'eau, et qui cédait encore à une seconde eau après 8 jours 0 gr. 162 de substance, donnait à l'analyse les nombres de la colonne n° 2.

Deux verres de qualité excellente à l'usage ont donné les analyses 3 et 4. Enfin l'analyse 5 est celle d'un verre assez ancien, très résistant, ne cédant à 100 grammes d'eau après une ébullition de 6 heures, que 8 milligrammes de substance :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
SiO^2	69.86	74.2	73.2	72.1	71.1
$Al^2O^3.Fe^2O^3$	1.05	0.4	2.0	1.4	1.9
CaO	3.23	5.8	9.1	11.5	9.7
K^2O	8.86	7.3	1.7	5.6	6.7
Na^2O	17.00	12.2	13.9	10.06	10.6
	100.00	99.2	99.9	100.66	100.0

Les rapports des équivalents ramenés à 1 éq. de CaO sont :

Verre	N° 1 —	SiO^2 15.5	CaO 1	Na^2O+K^2O 4.9
»	N° 2 —	« 11.8	» 1	» 2.64
»	N° 3 —	» 7.6	» 1	» 1.4
»	N° 4 —	» 5.8	» 1	» 1.0
»	N° 5 —	» 7.2	» 1	» 1.34

Du travail très étendu de R. Weber, il résulte que les verres les plus résistants à l'action de l'eau, des acides et des alcalis, des réactifs en général, doivent être composés suivant la formule générale :

$$6\ SiO^2 : 1\ CaO : 1,3 \text{ à } 1,5 \text{ alcali.}$$

Le même auteur a étudié la composition du verre le plus convenable pour les lames porte-objet et lamelles de microscope.

On apprécie surtout pour cet usage des verres de provenance anglaise, n^os 1 et 2 du tableau ci-dessous, qui gardent un poli et une transparence parfaits à l'air. L'analyse 3 est celle d'un verre allemand, peu différent en apparence, et qui cependant se ternit à l'air :

		VERRES ANGLAIS		VERRE ALLEMAND
		N° 1	N° 2	N° 3
SiO^2	—	72.34	72.53	74.77
Al^2O^3	—	0.58	0.95	0.45
CaO	—	13.09	12.96	10.75
Na^2O	—	13.52	13.56	13.50
K^2O	—	0.47	—	0.20
MgO	—	—	—	0.33
		100.00	100.00	100.00

Fœrster (*Berichte* 1892, p. 2491) a de son côté, étudié très à fond l'action de l'eau et des solutions aqueuses sur le verre. En ce qui concerne l'eau, ses résultats confirment absolument ceux de Weber. Il a reconnu qu'en tubes scellés, et à haute température, à 183°, point d'ébullition de l'aniline, l'attaque du verre est, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, beaucoup plus rapide qu'à la température de l'ébullition ; mais elle n'offre pas de différences tranchées, quant à la nature du produit dissous. Celui-ci est formé, pour un verre de composition A, des constituants B. La partie restée non dissoute est composée suivant C :

	A : Verre initial	B : Partie dissoute	C : Partie non dissoute
CaO	8.9	3.5	11.
Al^2O^3	0.9	»	3.7
Na^2O+K^2O	18.5	41.17	10.
SiO^2	71.7	55.1	75.3

Les conclusions de l'auteur relatives à l'attaque du verre par divers réactifs sont les suivantes :

1° Les solutions d'alcalis caustiques attaquent le verre bien plus activement que l'eau pure, (il s'agit de solutions pas trop étendues); elles dissolvent tous les constituants du verre, et peuvent dissoudre celui-ci en totalité ;

2° La soude caustique attaque le verre plus vivement que la potasse caustique d'égale concentration ; celle-ci est plus active que l'ammoniaque, et cette dernière plus que l'eau de baryte ;

3° L'action des réactifs augmente très vite d'intensité avec l'élévation de la température ;

4° Avec la concentration croissante des lessives alcalines, la corrosion augmente rapidement au début, puis elle se ralentit, et finit à partir d'une certaine concentration, par rester à peu près stationnaire ;

5° A la température ordinaire, les lessives alcalines très concentrées agissent moins vivement que les lessives plus étendues;

6° Des lessives alcalines pures corrodent moins que celles qui contiennent de petites quantités de silicate alcalin ;

7° Les carbonates alcalins même étendus attaquent le verre bien plus que l'eau pure. A concentration équivalente, le carbonate de sodium est plus actif que le carbonate de potassium ;

8° L'action de solutions de sels est une composante de l'action de l'eau, et de celle exercée par le sel dissous ; elle varie avec la concentration de la solution et la nature du sel dissous ;

9° L'action de l'eau et celle spécifique du sel dissous diffèrent suivant la nature du verre examiné ;

10° En général, les sels dont l'acide forme des sels de calcium insolubles attaquent le verre plus que l'eau seule ;

11° Au contraire, les solutions de sels dont l'acide forme des sels calcaires solubles, attaquent le verre moins que l'eau pure ; dans ce cas, l'attaque est d'autant moins prononcée que la solution est plus concentrée.

D'une série d'études publiées par F. Mylius et F. Fœrster (*Zeitschrift fur Instrumenten Kunde* 1891, p. 311 et 375. — *Zeitschr. f. Analyt. ch.* 1892, p. 241 à 282 — *Berichte* 1892, p. 97; enfin *Dinglers Polyt. J.* 1889, p. 42-82 et 131) sur l'attaque du verre par l'eau et sur la composition du meilleur verre pour ustensiles et verrerie de laboratoire, nous extrayons les conclusions suivantes, qui complètent celles que nous avons rapportées ci-dessus :

L'attaque du verre par l'eau, assez rapide au début, devient bientôt beaucoup plus lente ; cela tient à ce que la couche superficielle ayant perdu ses éléments solubles, protège les couches sous-jacentes, étant elle-même peu perméable à l'eau. Cette différence est assez marquée, pour qu'il soit pratique d'augmenter la résistance d'un ustensile, matras, ballon, etc., destiné à des travaux de précision, par un lavage préalable à l'eau ; la quantité de substance que cède à l'eau un verre de bonne qualité ainsi traité est très faible. Toutefois, lorsque le verre est de mauvaise qualité, un pareil traitement n'a plus une efficacité suffisante, le verre continuant indéfiniment à céder à l'eau une partie de ses constituants.

Après un traitement à l'eau, la surface du verre fixe une partie de l'alcali de la solution formée, et le cède ensuite à de nouvelles lixiviations.

Les verres potassiques sont plus solubles que les verres sodiques (?) Les différences entre les verres à base de l'un ou de l'autre alcali, s'atténuent lorsque les verres sont plus riches en chaux. De toutes les qualités courantes de verre, ce sont les flints à base de plomb qui sont le moins attaquables à l'eau ; cependant, ils sont corrodés à la surface et notablement rongés par les acides.

Comme verre ordinaire, celui qui s'est montré le plus résistant à l'eau et à tous agents chimiques, avait la composition :

CaO	9.9
K^2O	4.4
Na^2O	9.3
$Al^2O^3+Fe^2O^3$	1.0
SiO^2	75.4
	100.0

qui s'exprime par la formule : SiO^2 : CaO : alcali
7.2 — 1 — 1.1

Verres colorés, émaillés, verre porcelainé

Sur la fabrication des verres jaunes (Sprechsaal 23, p. 178). — La fabrication de verres jaunes ou bruns au moyen de charbon ou de graphite, ne réussit qu'avec des verres à pâte très fusible, riches en silicate alcalin. Si l'on fond un semblable verre dans un four, à côté de verres moins fusibles, il devient souvent bulleux, s'enlève en écumes, et déborde du vase. On remédie à cet inconvénient, en employant pour ce verre des creusets massifs triangulaires ou carrés, sur lesquels la chaleur du four a moins d'action que sur les creusets de forme habituelle.

On vend sous le nom de « jaune ou noir pour verres » une préparation qui est un oxyde de fer, et qui donne aussi quelquefois des verres bulleux.

La charge suivante, à base de charbon, soufre et bioxyde de manganèse, donne un verre dur, cependant facile à fondre, d'une belle couleur jaune d'or, et exempt de bulles :

Sable	100	kilogrammes.
Potasse	42	—
Pierre calcaire	15	—
Borax	2	—
Minium	2	—
Charbon d'aulne pulvérisé	1.500	—
Pyrolusite (MnO^2)	1	—
Fleur de soufre	2	—

Les jaunes au cadmium (voir Zsigmondy, sur la solubilité des sulfures dans le verre, *Dingler's polyt. J.*, 273, p. 10) sont remarquables par leur couleur jaune intense teintée de vert.

Dans la même publication, nous relevons une intéressante étude sur le verre rouge rubis à l'oxyde de cuivre. Les recettes suivantes, éprouvées par un long usage, donnent de très beaux produits :

	I		II	
Sable	100	parties.	100	parties.
Potasse raffinée	20	—	30	—
Borax calciné	20	—	20	—
Minium	30	—	40	—
Oxydule de cuivre	2.5	—	4	—
Oxyde stanneux	1	—	2	—
Oxyde ferreux	—	—	1	—
Crème de tartre	1	—	—	—
Bioxyde de manganèse	5	—	—	—

D'après un récent brevet, Franz Wels de Kosten (Bohême) fabrique des verres rosés et rouges orangés très brillants au moyen du sélénium (Voir Brevets du *Moniteur Scientifique*)(1).

Ces verres sont aussi beaux que les verres colorés à l'or. Ils offrent l'avantage de pouvoir être colorés dans la masse, de ne pas couler, par conséquent, et de pouvoir être moulés à la presse ; malheureusement, leur fabrication offre des difficultés qui ne semblent pas faciles à surmonter.

Fr. Fischer a publié une étude très étendue sur le verre émaillé de diverses couleurs, jaune serin, orangé, rosé, bleu, vert-céladon, etc.

Il indique les compositions suivantes d'émaux d'excellente qualité, à base de diverses substances opaques. Suivant les nuances cherchées, l'effet à produire, la dureté ou la fusibilité du verre à recouvrir, on donnera la préférence à l'une ou l'autre de ces recettes :

	I		II		III		IV	
Sable	100	parties.	100	parties.	50	parties.	100	parties.
Potasse raffinée	15	—	16	—	8	—	6	—
Arsenic	18	—	20	—	10	—	10	—
Minium	15	—	80	—	50	—	20	—
Phosphate de chaux	10	—	10	—	5	—	»	—
Débris de verre	50	—	50	—	30	—	50	—
Oxyde de zinc	»	—	10	—	3	—	»	—
Salpêtre	»	—	6	—	»	—	4	—
Borax	»	—	»	—	6	—	»	—
Soude	»	—	»	—	»	—	18	—
Cryolithe	»	—	»	—	»	—	12	—

(1) Année 1892, pagination à part, p. 133.

Pour les verres opaques à la cryolithe, l'auteur recommande les mélanges suivants :

	I	II
Sable	100 kil.	100 kil.
Soude	10 —	10 —
Feldspath	16 —	» —
Cryolithe	14 —	14 —
Minium	6 —	» —
Salpêtre	3 —	1 —
Chaux	» —	8 —
Mélasse	» —	12 —

Enfin, comme mélanges à base de spath, il cite les trois compositions suivantes, comme donnant les meilleurs résultats :

	I	II	III
Sable	100 kil.	100 kil.	100 kil.
Spath fluor	20 —	20 —	20 —
Feldspath	36 —	34 —	30 —
Soude	16 —	20 —	20 —
Potasse	12 —	8 —	6 —
Salpêtre	6 —	5 —	5 —
Minium	6 —	5 —	5 —
Cryolithe	» —	6 —	» —
Hydrate d'alumine	» —	» —	8 —

EMAUX POUR LA DÉCORATION EN RELIEF DES VERRES

La décoration des verres, au moyen de hauts reliefs en émaux colorés opaques produit des effets très artistiques. Nous trouvons dans le *Sprechsaal* (23, p. 437) une série de recettes de tels émaux, qui se distinguent de celles que nous connaissions, par leur simplicité :

On prépare un flux avec :

Minium très pur	73 parties.
Sable quartzeux non ferrugineux	27 —

On malaxe dans l'eau froide, le broie finement, et le mélange avec les colorants. Ce flux, fondu seul, se prend à froid en une masse opaque, blanche et couvrante, par suite de la séparation de l'excès de silice. Les différentes teintes s'obtiennent :

Email noir :	Flux	13.5 parties.
	Oxyde d'iridium	1 —
Email gris :	Flux	100 —
	Noir de platine	1 —
Email au rouge de fer :	Flux	15 —
	Préparation de fer et d'alumine	1 —

La préparation de fer et d'alumine s'obtient, en dissolvant 100 parties de sulfate d'alumine commercial et 60 parties de vitriol de fer, dans de l'acide nitrique étendu ; on chasse l'eau et calcine, en remuant constamment le mélange jusqu'à ce qu'il ait pris une belle couleur rouge. On lave à plusieurs reprises à l'eau.

Email brun rouge :	Flux	15 parties.
	Colcothar	1 —

		I	II
Emaux bruns :	Flux	20 ou 30 parties.	20 parties.
	Préparation brune A	1 —	» —
	— brune B	1 —	1 —

La préparation brune A s'obtient comme la préparation de fer et d'alumine avec :

Sulfate de fer	100 parties.
Sulfate de nickel	20 —

La préparation brune B s'obtient de même avec :

Sulfate de fer	100 parties.
Alun de chrome	34 —

		I	II
Emaux bruns clairs :	Flux	15 parties.	15 parties.
	Chromate de fer	1 —	» —
	Antimoniate de fer	» —	1 —

Email jaune brun :	Flux..........................	15 parties.
	Chromate de zinc..............	1 —
Email orangé :	Flux..........................	25 —
	Chromate de plomb	1 —
Email jaune vif :	Flux..........................	40 à 50 parties.
	Chromate de baryte...........	1 partie.

en portant la proportion de chromate à 0.5 + 0.2 parties on a des jaunes plus pâles.

Email vert foncé :	Flux..........................	15 à 30 parties.
	Préparation verte..............	1 partie.

Cette dernière se compose de 46 parties d'hydrate d'oxyde de cobalt, et 54 parties d'hydrate d'oxyde de chrome.

Email vert turquoise :	Flux..........................	35 parties.
	Bleu Thénard	1 —

Le bleu Thénard employé, est obtenu en calcinant 100 parties d'hydrate d'alumine avec 33 parties de nitrate de cobalt.

Email bleu foncé : Mêmes proportions avec un verre bleu, obtenu en fondant :

Minium..............................	70 parties.
Sable quartzeux pulvérisé.................	30 —
Oxyde de cobalt pur..................	5 —

Les émaux violets et rouges s'obtiennent à l'aide de pourpre d'or à la magnésie, que l'on prépare de la façon suivante : On dissout 0 gr. 5 d'or pur dans l'eau régale, on évapore et transforme en chlorure. Ce sel est redissous dans l'eau, et la liqueur est ajoutée à une bouillie formée de 100 grammes de magnésie exactement délayée dans une quantité suffisante d'eau distillée. Après que tout l'or est précipité, on sèche et calcine, jusqu'à ce que la nuance grise violette ait viré au rouge.

Email violet :	Flux..............................	100 parties.
	Pourpre d'or à la magnésie..........	1 —
Email rouge clair :	Flux..............................	150 —
	Pourpre d'or à la magnésie..........	1 —
	Chlorure d'argent..................	0.05 —

Ces émaux peuvent être appliqués sur un assez grand nombre de sortes de verres en hauts reliefs très adhérents, qui ne se fendillent et ne s'écaillent pas à la cuisson.

CORRESPONDANCE

Monsieur le Directeur du *Moniteur Scientifique Quesneville*,

Dans le numéro de Mai 1894 de votre journal, à propos de la fabrication de l'acide azotique, par M. Oscar Guttman, je trouve ceci : « Que la meilleure tour (à laver les gaz) est celle imaginée par M. Lunge « et construite par M. Rohrmann, que celle-ci renferme un grand nombre de plaques minces en poteries, « que chaque plaque est perforée de trous munis *d'un rebord circulaire*, pour permettre au liquide laveur « d'atteindre une certaine hauteur avant de tomber sur la plaque inférieure. »

Je viens revendiquer l'invention de cette disposition que j'ai fait breveter en France en 1889, pour le lavage des gaz en général.

Ma tour de lavage a été exposée en 1889 à l'Exposition dans la section du matériel des arts chimiques, elle a fait l'objet d'une communication à la Société Technique du Gaz en Juin 1889. Dans cette communication, je dis : « l'appareil se compose d'un cylindre ou colonne creuse en tôle, en fonte *ou en poterie*, suivant la nature « des gaz à laver ; dans cette colonne se trouvent des cuvettes en fonte *ou en poterie* espacées les unes « des autres. »

Mes colonnes de lavage des gaz ont été appliquées avec succès dans différentes usines à gaz, et même dans une fabrique de produits chimiques qui lave de l'acide carbonique avant de l'envoyer aux pompes de compression.

En 1892, je cherchais des fabricants Français qui voulussent bien me construire des cuvettes en poteries, percées de trous *munis d'un bord circulaire* que j'appelle cheminée ; n'en trouvant pas, je m'adressai à un fabricant allemand nommé M. Rohrmann, je lui envoyai le dessin de mes cuvettes ou plaques percées de trous. Celui-ci me répondit que c'était parfaitement faisable, et qu'il allait les mettre en fabrication.

Les dimensions que j'indiquais étaient à peu de chose près celles relatées dans la communication de M. Guttmann.

L'affaire que j'avais en vue n'ayant pas eu de suite, ma correspondance avec M. Rohrmann cessa.

Je suis donc très surpris de voir dans votre journal, que MM. Lunge et Rohrmann se soient attribué mon invention, et qu'ils aient même pris des brevets en Allemagne sur ma disposition de tour ; aussi je vous prie d'insérer cette lettre dans le plus prochain numéro de votre journal comme protestation.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'assurance de mes sentiments distingués.

CHEVALET.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 mai. — Sur l'influence de la flexion dans les équatoriaux coudés, par MM. Lœwy et Puiseux.

— Recherches sur l'augmentation des récoltes par l'injection dans le sol de doses massives de sulfure de carbone, par M. Aimé Girard.

Il résulte de cette note que le sulfure de carbone injecté dans la terre, à raison de 33 kilogr. par are de terrain, avant toute semaille et toute plantation, augmente la récolte dans de fortes proportions. Ainsi, un ilot sulfuré a donné pour le blé un bénéfice de 46, 28 °/₀ de grains et 21, 73 °/₀ pour la paille. Cette action remarquable se produit, non seulement avec le blé, mais encore avec la pomme de terre, la betterave, le trèfle, l'avoine, etc.

Quel est le mode d'action de sulfure du carbone ? Agit-il sur le micro-organisme ? ou amène-t-il la destruction des insectes qui s'attaquent aux racines des plantes ; c'est ce dernir mode d'action qui, d'après M. Girard, produirait les résultats constatés.

Cependant, quels que soient les avantages signalés, les doses de sulfure de carbone sous l'influence desquelles l'augmentation des récoltes s'est produite, sont absolument incompatibles avec les conditions ordinaires de la culture ; elles représentent une dépense qui, au plus bas prix du sulfure, ne saurait être moindre que 1,000 fr. à l'hectare. Il s'agit de rendre ce procédé pratique ; c'est vers ce but que vont tendre les recherches de M. Girard.

— M. Blondlot est nommé correspondant pour la section de Physique, en remplacement de M. Helmholtz, élu associé étranger, par 42 suffrages contre 1 attribué à M. Gouy.

— M. Bailly soumet au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé « Recherches sur le mode d'action de la chaleur ».

— M. Genin adresse un Mémoire accompagné d'un plan descriptif sur « un aérostat dirigeable ».

— M. de Touchimbert adresse une nouvelle Note sur des relations entre les courants supérieurs de l'atmosphère, et les mouvements de l'aiguille aimantée.

— La Société de Médecine scientifique et d'Hygiène de l'Université de Kharkow, et la Société des Sciences physiques de Bucharest, à l'occasion du centenaire de la mort de Lavoisier, adressent des télégrammes à l'Académie, pour s'associer aux hommages rendus à la mémoire de l'illustre savant.

— M. A. d'Arsonval prie l'Académie de bien vouloir le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante dans la section de Médecine et Chirurgie, par le décès de M. Brown-Séquard.

— Observation de la comète périodique de Tempel (1873 II). Note de M. Schulof.

— Observations de la comète Denning (1894 — mars 26) faites au grand télescope de l'Observatoire de Toulouse, par M. E. Cosserat.

— Observations de la comète Gale (3 avril 1894) faites à l'équatorial Brunner (0m16) de l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Observations de la comète Gale (3 avril 1894) faites à l'équatorial coudé (0m32) de l'Observatoire de Lyon. Note de M. Le Cadet.

— Ephémérides graphiques donnant les coordonnées des astres pour les usages de la navigation. Note de M. Louis Favé.

— Sur les équations de mécanique. Note de M. Wladimir de Tannenberg.

— Détermination de l'intensité relative de la pesanteur faite à Joal (Sénégal), par la mission chargée par le Bureau des longitudes d'observer l'éclipse totale de soleil du 16 avril 1893. Note de M. Bigourdan.

— Sur les propriétés physiques du protoxyde d'azote pur. Note de M. P. Villard.

Les densités du protoxyde d'azote liquéfié et de sa vapeur saturée, ont été trouvées égales à 0,9105 et 0,0870, à la température 0° et 0,572, et 0,338 à la température de 36°,3. L'égalisation des densités a donc lieu à une température supérieure à 36°,3, et l'auteur admet qu'elle a lieu à 38°,8, du reste, à cette température qui est en somme la température critique, il n'existe plus qu'un fluide homogène. Les volume, densité, et pression critique du protoxyde d'azote sont respectivement :

0,00436 0,454 77 atm. 5.

— Sur la stabilité des solutions étendues de sublimé. Note de M. Léo Vignon.

Cette note confirme les résultats indiqués par M. Tanret, c'est-à-dire que les solutions étendues de sublimé sont altérées par les vapeurs aumoniacales contenues dans l'air. En outre, ces altérations se produisent aussi sous l'influence des matières alcalines apportées, soit par l'eau ayant servi à préparer la solution, soit par l'air, soit par les récipients en verre contenant la solution ; il faut à ces actions ajouter l'influence des poussières ou corps organiques dont le contact, produisant la réduction de l'oxyde mercurique, vient faciliter la précipitation du mercure.

— Sur la fonction chimique et la constitution de l'acide éthylacétylacétique. Note de M. de Forcrand.

Si l'on étudie la chaleur de formation de l'éthylacétylacétate de sodium comparativement à celle du phénol, on trouve :

Phénol ordinaire		Acide éthylacétylacétique	
Composé solide + Na............	+ 39,1	Composé solide + Na......	+ 39, à 40 environ.
Chaleur de neutralisation.........	+ 796	Chaleur de neutralisation...	+ 7,32.

Un rapprochement entre ces deux composés ne paraît pas impossible.

Les deux formules suivantes le montrent :

```
         OH                      OH
        /                       /
       C                       C
     //  \                   /  \\
   HC     CH               HC    CH
   ||     ||               ||    |
   C      CH               H²    CO.O.C²H⁵
     \\  /
       C
       |
       H
```

Il suffirait d'admettre que la cause de l'acidité particulière des phénols n'est pas tant la fermeture de la chaîne hydrocarbonée, que le mode de liaison du carbone hydroxylé. Le véritable caractère de la fonction phénolique serait dû à ce que le carbone hydroxylé est uni, d'un côté par une liaison simple, et de l'autre par une liaison double, à d'autres radicaux carbonés; en cela seulement les phénols seraient différents des autres alcools tertiaires dans lesquels le carbone hydroxylé ne possède que des liaisons simples, et qui sont beaucoup moins acides. En d'autres termes, l'acide éthylacétylacétique serait un phénol à chaîne ouverte possédant le caractère fondamental des phénols, et présentant, comme tous ces corps, cette acidité intermédiaire entre les acides véritables et les alcools, qui conduisent à assimiler ces composés à des acides, et leurs dérivés métalliques à des sels.

— Etude comparée des acides nitrobenzoïques isomériques. Note de M. Œchsner de Coninck.

Action de l'acide sulfurique. — Les *isomères méta* et *para* nitrobenzoïques se rapprochent par leur stabilité en présence de ce réactif; dans les acides amidobenzoïques, l'isomère *ortho* est aussi le moins stable.

Action de l'acide azotique ordinaire. — Ici, l'isomère *méta* se rapproche de l'*ortho*. De plus, cette réaction, très simple, différencie nettement les acides nitro d'avec les acides amidobenzoïques, qui se dissolvent tous les trois en rouge grenat dans AzO^3H concentré.

Action de l'acide azotique fumant. — Cette action se rapproche de celle de l'acide azotique ordinaire ; toutefois, à chaud, les trois isomères nitrobenzoïques se dissolvent intégralement.

— Les diptères parasites des acridiens, les muscidies vivipares à larves sarcoptes. Apténie et castration parasitaire. Note de M. Kunckel d'Herculaïs.

— Sur la fixité des races dans le champignon de couche. Note de MM. Costantin et Matruchot.

— Remarque relative à une récente communication de M. Issel sur les tremblements de terre de l'île de Zante. Note de M. Stanislas Meunier.

L'auteur appelle l'attention de l'Académie sur ce fait que la communication de M. Issel renferme une série de détails qui viennent confirmer la théorie sismique, qu'il a exposée antérieurement. Dans cette manière de voir, la puissance mécanique subitement développée dans les profondeurs de la croûte terrestre, résulte de l'évaporation brusque, et peut-être de la dissociation de l'eau précipitée verticalement dans les régions très chaudes sous la forme de l'humidité qui imprègne des blocs rocheux s'écroulant sur les parois des grandes failles. Or, en lisant les descriptions de M. Issel, on retrouve les caractères qui doivent nécessairement accompagner, si elle est réelle, la précipitation de blocs rocheux dans le vide des failles, et l'explosion subite de l'eau dont ils étaient imprégnés.

— M. D'Abbadie offre, de la part de M. Vénukoff, le volume 41 des « Mémoires de la section de topographie de l'Etat-Major général russe. »

— M. Hue adresse un Mémoire relatif à la loi qui donne l'intensité d'un courant électrique dans un conducteur quelconque.

— M. Ed. Delaurier adresse un mémoire sur un « Monocycle à balancier. »

— Liste des candidats désignés pour remplir la place d'Académicien libre, laissée vacante par le décés de M. le général Favé.

En première ligne : M. Laussedat.

En seconde ligne, par ordre alphabétique : MM. Carnot, Lauth, de Romilly, Rouche.

Séance du 21 mai. — Recherches sur le triméthylène et sur le propylène, et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène; l'isomérie dynamique, par M. Berthelot.

Le triméthylène et le propylène, gaz isomériques repondant à la formule C^3H^6, différent par leur chaleur de formation depuis les éléments ; il y a en faveur du triméthylène un excès d'énergie de + 7 cal. 7.

Les déterminations calorimétriques ont donné les chiffres suivants :

	Triméthylène.	Propylène.	Différence.
Chaleur de formation par les éléments......	— 17 cal. 1	— 9 cal. 4	— 7 cal. 7
Union avec Br^2 liquide....................	+ 38,5	+ 29,1	+ 9,4
Union avec SO^4H^2 liquide	+ 25,5	+ 16,7	+ 8,8
Union avec H^2O.............................	+ 26,7	+ 16,5	+ 10,2

On voit par ces chiffres que la transformation du triméthylène et du propylène en combinaisons isomériques, donne lieu à des dégagements de chaleur très inégaux,qui diffèrent de 8 à 10 cal.; c'est-à-dire sensiblement comme valeur numérique, mais en sens inverse, de la même quantité de chaleur que la formation du triméthylène et du propylène eux-mêmes au moyen des éléments. L'excès d'énergie du triméthylène comparé au propylène, ne subsiste donc pas dans les combinaisons parallèles de ces deux gaz ; il se perd dans l'acte de la combinaison, sans que les produits cependant deviennent identiques ; mais ces produits possèdent des chaleurs de formation presque égales au moyen des éléments.

Si l'on ajoute que la formation des combinaisons similaires dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur, soit avec le propylène, soit avec l'éthylène, on voit que le triméthylène offre quelque chose de tout spécial dans sa constitution ; il est placé en dehors des séries homologues étudiées jusqu'à ce jour, dont se distingue l'énergie toute spéciale enmagasinée dans sa formation. Le térébenthène présente des propriétés analogues ; il possède une constitution essentiellement différente de celle de ses isomères. Son excès d'énergie, aussi bien que celle du triméthylène, se dissipe dans la formation des combinaisons et autres dérivés. En raison de cette circonstance, il est donc permis de regarder le triméthylène et le térébenthène comme répondant à des types tout nouveaux caractérisés par leur mobilité et leur réserve d'énergie ; ce sont des isomères dynamiques. (Ces faits signalés par M. Berthelot, prouvent une chose, c'est que l'on ne peut déterminer la chaleur de formation des composés organiques à partir des éléments. Ce ne sont pas C et H, O et Az qui se combinent entre eux, mais des groupements moléculaires qui s'unissent dans certaines conditions, et dans un certain rapport de contiguïté. Car il est prouvé, du reste les recherches de M. Matignon sur la nitroguanidine le prouvent, et il l'avoue lui-même, que dans ce corps,le rapprochement du groupe amide et du groupe nitré lui donnent des propriétés thermiques spéciales.Du reste, on pourrait multiplier les exemples. En conséquence, ce sont les groupements hyprocarboné, hydroxylé, carboxylé, amidé, etc, qui interviennent, et c'est l'arrangement de ces groupes les uns avec les autres qui intervient dans la formation des isomères. L'isomérie dynamique, comme l'entend M. Berthelot, ne semble pas exister ; elle résulte des liaisons, disons le mot, ou des valences échangées entre les divers groupements. Le trimethylène doit être considéré comme un composé cyclique, et sa réserve d'énergie tient à ce qu'il faut, pour y faire une substitution quelconque, rompre cet anneau. L'énergie potentielle d'un corps, que le mot soit permis, est double : il y a l'énergie chimique, qui est une sorte d'énergie attractive, et l'énergie éléctrique ; cette dernière, qui n'a pas été évaluée, et qui cependant existe, doit jouer un rôle dans l'action chimique ; et de même que les divers éléments ou groupes d'éléments possèdent une énergie électrique différente, rien ne prouve qu'en chimie organique, suivant le mode de répartition des atomes dans la molécule, il n'y ait une modification de cette énergie par suite de l'influence d'un groupe sur un autre.)

— Note de M. Lœwy, accompagnant la présentation d'un volume « des Annales de l'observatoire de Bordeaux. »

— M. Laussedat est nommé académicien libre, en remplacement de feu M. le général Favé, par 60 suffrages contre 2, attribués à M. Adolphe Carnot et 1 à M. Lauth.

— Commissions des prix pour 1894.

Prix Monthyon (Arts insalubres). — MM. Ar. Gautier, Schützenberger, Troost, Schlœsing, Larrey.

Prix Pourat. — MM. Bouchard, Potain, Guyon, Larrey, Chauveau.

Prix Gay. — MM. Daubrée, Fouqué, Milne-Edwards, Van Tieghem, Gaudry.

Prix Cerisier. — MM. Daubrée, Milne-Edwards, Fouqué, de Lacaze-Duthiers, Blanchard.

Prix Trémont. — MM. Bertrand, Berthelot, Fizeau, Faye, Sarrau.

— De la formation de l'urée dans le foie après la mort. Note de M. Ch. Richet.

L'auteur a essayé de démontrer la formation de l'urée dans le foie immédiatement après la mort. Il a, à cet effet, enlevé rapidement le foie d'un chien sacrifié par hémorrhagie, en évitant le contact des germes microbiens; puis il a fait passer par la veine porte 4 à 5 litres d'eau stérilisée, contenant 8 grammes de chlorure de sodium par litre, pour éliminer tout le sang. Le foie a été ensuite séparé en deux parties à peu près égales qu'on a plongées dans un bain de parafine à 100° (taré de manière à obtenir les poids respectifs de chaque portion immergée). La portion A a été maintenue 10 minutes à 100° pour coaguler les ferments,diastases etc., qu'elle pouvait contenir. La portion B a été immédiatement refroidie dans de l'eau glacée. Les deux vases sont mis à 40° à l'étuve pendant 4 heures, puis on extrait les deux portions dans un mortier chauffé à 100° avec un excès de sulfate de soude, et on filtre. Dans le liquide filtré et mesuré, on dose l'urée à l'hypobromite de soude.

Un grand nombre d'expériences ont été faites, et la moyenne de six faites avec toute la rigueur que comporte la méthode ont donné par 1,000 grammes de foie :

Foie chauffé	0,229 d'urée.
Foie non chauffé........................	0,944 id.

Par conséquent, le foie extrait du corps, et privé de sang, forme *in vitro* une quantité relativemen considérable d'urée, puisqu'elle s'élève en quatre heures à plus 0 gr.7 par kilogramme, ce qui donne 4 grammes d'urée en 24 heures. L'urée a été caractérisée par ses propriétés cristallographiques et chimiques, après avoir été isolée à l'état de pureté par la méthode de Schrœder. En outre, on avait éliminé les sels ammoniacaux, par traitement préalable par la magnésie ou la potasse, et exposition dans le vide sur de l'acide sulfurique.

(Nous ferons remarquer que cette méthode est bien peu rigoureuse, car l'urée est en partie décomposée à 100° et que, d'autre part, il a pu se dédoubler de l'acide urique ou un autre dérivé de cette série par suite de l'action de l'eau et des alcalis contenus dans le parenchyme hépatique. Si l'auteur a caractérisé l'urée, il n'a pas cherché s'il n'y avait pas à côté d'elle des dérivés tels que la xanthine,

la sarcine, d'autres dérivés amidés susceptibles de se décomposer sous l'influence de l'urée ; l'acide urique lui-même n'a pas été éliminé au préalable. Par conséquent, la méthode n'a rien de la rigueur scientifique exigée pour tirer des conclusions, surtout quant il s'agit d'éléments aussi modifiables ou transformables, que ces composés organiques).

Pour établir ce qui pouvait provoquer la formation d'urée, M. Richet a pris du jus de foie écrasé, l'a filtré, et l'a mis en contact avec du foie chauffé et du foie non chauffé, en présence d'antiseptiques tels que le salol et le fluorure de sodium. Il a obtenu ainsi de l'urée, en quantité d'autant plus grande que le contact a duré plus longtemps. En outre, le jus lui-même, après filtration, a produit après exposition à l'etuve une certaine proportion d'urée. Ce serait donc un ferment qui interviendrait pour provoquer la formation d'urée.

— Les insectes de l'époque carbonifère. Note de M. Charles Brongniart.

Les insectes étaient nombreux en espèces, dès la période carbonifère. Ils appartenaient au moins à quatre ordres : les Névroptères, les Orthoptères, les Thysanoures et les Homoptères. Beaucoup d'entre eux étaient de taille gigantesque; il en est qui mesuraient près de 70 centimètres d'envergure. Bien que leur organisation, soit, dans ses traits généraux, la même que celle des insectes qui vivent autour de nous, elle présente, dans certains types, des caractères d'une grande importance. Elle montre que les insectes de cette période, malgré leur grande taille, n'avaient pas acquis le perfectionnement que nous leur connaissons de nos jours.

— M. C. Tziolkowsky adresse une communication relative à des ballons métalliques dirigeables.

— La Classe d'Industrie de la Societé des Arts de Genève) informe l'Académie qu'elle a pris l'initiative d'une souscription pour ériger un buste en bronze à *Daniel Colladon* sur l'une des places de Genève.

— M. R. Blondlot, nommé correspondant pour la section de physique, adresse ses remerciements à l'Académie.

— MM. Dastre, Gréhant et Charles Richet prient l'Académie de vouloir bien les comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante dans la section de médecine et chirurgie par le décès de M. Brown-Séquard.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage ayant pour titre : *Les mécaniques ou l'élévateur de Héron d'Alexandrie*, publiées pour la première fois sur la version arabe de *Quostâ Ibn Lûqâ*, et traduites en français par *M. Carra de Vaux*.

— Sur la tension superficielle des solutions salines. Note de M. H. Sentis.

Il résulte de cette note que l'action existant entre les molécules d'eau et celles du sel en solution est : 1° Indépendante de la température entre 0° et 25° ; 2° Elle est proportionnée à *n* (nombre de molécules de sel) jusqu'à la solution la plus concentrée ; 3° Elle est indépendante de la nature du sel, et égale à autant de fois $\frac{0^{dyn.}78}{1}$ par centimètre que le sel comporte de radicaux. Quelques sels semblent faire exception; cette loi est seulement approchée.

— Propriétés des corps magnétiques à diverses températures. Note de M. P. Curie.

Le coefficient d'aimantation spécifique K de l'oxygène, varie en raison inverse de la température absolue T, loi exprimée par la formule $K = \frac{A}{T}$ A étant une constante. Les coefficients d'aimantation du sulfate de fer et du chlorure de manganèse en solution, et celui du palladium pur, suivent absolument la même variation.

Parmi les ferro-magnétiques, l'auteur à étudié le fer, le nickel et la magnétite. La température de transformation du nickel est voisine de 340°. Entre 373° et 806°, le coefficient d'aimantation est indépendant de l'intensite du champ ; il décroît régulièrement et très rapidement, quand la température augmente.

La magnétite (fer aimanté Fe^3O^4) a son point de transformation magnétique vers 535°. Aux températures supérieures à celle-là, de 550° à 1370°, le coefficient d'aimantation est indépendant du champ; il décroît régulièrement et très rapidement quand la température s'élève. Aux températures supérieures à 850°, la magnétite se comporte comme les corps faiblement magnétiques. Il résulte de là, que la loi inverse de la température absolue, est une loi qui convient au coefficient d'aimantation des corps ferro-magnétiques, lorsque la température est suffisamment éloignée de celle de transformation. Ce qui se passe dans le fer pourrait s'expliquer de la façon suivante. On pourrait admettre que, jusqu'à 860°, le fer se comporte normalement comme tout autre corps ferro-magnétique. Vers 860°, le fer commence à se transformer en une deuxième variété allotropique; la transformation est complète vers 960°, et le fer reste à cet état jusqu'à 1280°; alors il est analogue à un corps faiblement magnétique.

— Sur un système de gammes nouvelles. Note de M. Alexandre de Bertha.

Ces gammes nouvelles sont constituées par la division d'une octave en douze demi-tons qui leur sert de point de départ; car de ces douze demi-tons on peut former les groupes, $\frac{1}{2}$, 1 et 1, $\frac{1}{2}$, qui quatre fois répétés produisent les suites $\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1$, et $1, \frac{1}{2}\ 1\ \frac{1}{2}\ 1, \frac{1}{2}\ 1\ \frac{1}{2}$, c'est-à-dire deux gammes que l'on peut construire sur une note quelconque de notre système musical. Elles sont composées d'intervalles inégaux comme les gammes diatoniques, sans cesser d'être symétriques comme la gamme chromatique ; et quoiqu'elles puissent appartenir à toutes les tonalités, leur nombre se réduit de fait à la tonalité de trois demi-tons se succédant. Autant à cause de cette dernière circonstance, que de la nécessité de recourir à des changements enharmoniques, il est tout indiqué de les appeler *gammes enharmoniques*, subdivisées, par rapport à une note initiale commune, en *homotones premières* avec le groupe $\left(\frac{1}{2}, 1,\right)$ et en *homotones secondes* avec le groupe $\left(1, \frac{1}{2}\right)$.

L'homotone première contient une seconde mineure, la médiante et la dominante, et manque de sous-dominante et de note sensible ; celle-ci est remplacée sur son septième degré par la *septième mineure*, que les tubes sonores donnent en note naturelle, et dont la présence n'a pu être justifiée jusqu'ici dans les gammes diatoniques, car dans celles-ci, elle est en note accidentelle, tandis qu'en sa qualité de phénomène acoustique, elle doit avoir un sens propre. La seconde homotone contient la note sensible, la seconde majeure et la sous-dominante, et manque, au contraire, de médiante et de dominante. La tierce de la tonique, la quinte diminuée, et la *sixte majeure* sont communes aux deux homotones, et forment naturellement les accords de la quinte et de la septième diminuées. Huit est le nombre des accords parfaits dans chaque homotone, quatre majeurs et quatre mineurs.

— Mort apparente produite par des courants alternatifs. Rappel à la vie par la respiration artificielle. Note de M. A. d'Arsonval.

— Sur une méthode permettant de mesurer l'intensité de la vision et l'aberration longitudinale de l'œil. Note de M. Ch. Henry.

— Spectre d'absoption des solutions bromhydriques de bromure de cuivre. Note de M. Paul Sabatier.

Une solution de bromure de cuivre anhydre dans l'eau dont le teneur en cuivre est inférieure à 0 g. 5 de métal par litre, est presque incolore; la solution alcoolique nettement colorée en jaune-brun est encore diaphane ; mais la solution dans l'acide bromhydrique concentré est à peu près opaque. Cette dernière s'altère, même à l'abri de la lumière, en produisant du brome libre dont la quantité formée augmente avec celle du cuivre sans lui être proportionnelle. En observant sous l'épaisseur de 2 m/m une solution récente renfermant par litre 0,150 de cuivre dissous à l'état de bromure cuivrique avec 780 g. d'acide bromhydrique, on constate que la transmission de la lumière, très notable dans le rouge, décroît rapidement dans le jaune et le vert, et présente un minimum bien accusé dans le bleu vers $\lambda = 503$ $^{\mu\mu}$, puis de nouveau s'accroît dans l'indigo et le violet. La couleur d'ensemble est pourpre. A partir de $\lambda = 660$ $^{\mu\mu}$, l'absorption est excessivement intense. Aussi, dès que l'on accroît l'épaisseur de la dissolution ou sa richesse en cuivre, on ne perçoit que les rayons rouges de longueurs d'onde supérieures à 680 $^{\mu\mu}$.

— Sur les transformations moléculaires de quelques composés chromiques. Note de M. A. Recoura.

Cette note a pour but d'étudier les transformations moléculaires qu'éprouve l'hydrate chromique dans certaines circonstances. Les recherches calorimétriques montrent que la transformation chimique proprement dite de l'hydrate chromique normal dans l'hydrate des dissolutions vertes, se produirait avec un dégagement de chaleur observé de 0 cal. 2. Il est probable que le dégagement de chaleur provenant de la transformation moléculaire est plus grand, et qu'il est marqué par une absorption de chaleur résultant de la séparation de plusieurs molécules d'eau d'hydratation, lesquelles passant de l'état solide à l'état liquide, absorbent de la chaleur; quand on l'abandonne à lui-même après sa précipitation, on constate que sa chaleur de neutralisation devient de moins en moins grande avec le temps, en se rapprochant de plus en plus de celle qui répond à l'hydrate susceptible de s'unir avec 4 HCl; s'il se trouve en présence d'un alcali, sa transformation est très-rapide. La déshydratation moléculaire va même plus loin que l'hydrate $Cr^2O(OH)^4$. En effet, la dissolution alcaline d'oxyde de chrome laisse à la longue précipiter spontanément l'oxyde qui est insoluble immédiatement dans les acides étendus. Il y a plus, lorsqu'on précipite l'oxyde dissous dans la soude, par un excès, toujours le même, d'acide sulfurique, les proportions relatives étant identiques, la dose de chaleur qui répond à la neutralisation de l'oxyde de chrome, est d'autant plus faible, que le temps écoulé depuis sa dissolution initiale par la soude est plus considérable.

— Sur quelques combinaisons de l'ammoniaque avec divers sels d'argent. Note de MM. Joannis et Croizier.

— Le bromure d'argent donne, contrairement à l'opinion de Rammelsberg, avec le gaz ammoniac, trois composés blancs solides $AgBr, 3AzH^3$, $AgBr\ \frac{3}{2}\ AzH^3$, $AgBr, AzH^3$. Les températures de dissociation de ces trois composés, sous la pression normale, sont respectivement 3°,5 ; 34°, et 51°5.

L'iodure d'argent donne les deux composés $AgIAzH^3$ et $AgI\ 1/2\ AzH^3$, dont les températures de dissociation sous la pression normale sont respectivement 3°,5 et 90°. Le cyanure d'argent s'unit au gaz ammoniac, en produisant le composé $Ag\,Cy\,AzH^3$. Sa température de dissociation, sous la pression normale est 102°, la tension de dissociation indiquée par Isambert comme égale à 55 centimètres a été trouvée égale à 69 centimètres sur divers échantillons de cyanures préparés de différentes manières.

L'azotate d'argent forme avec le gaz ammoniac trois composés $AzO^3Ag.3AzH^3$; $AzO^3Ag\ ^2AzH$; $AzO^3Ag\ AzH^6$. Le premier, sous la pression normale, se dissocie à 63°, le deuxième vers 170° mais sa dissociation est irrégulière et n'a pu être étudiée.

Sur la recherche de l'acide chlorhydrique. Note de MM. Villiers et Fayolle.

— On sait que la recherche de l'acide chlorhydrique, en présence de doses notables d'acides bromhydrique et iodhydrique, est très difficile. Les méthodes indiquées, celle à l'acide chlorochromique, celle de Denigès basée sur la transformation partielle du chlore et du brome en hypochlorite et hypobromite alcalins, et sur la différence de coloration produite par ces derniers sur une solution d'aniline ou mieux de phénate d'aniline, sont ou d'une manipulation difficile, ou d'une précision peu grande; aussi était-il nécessaire d'indiquer une méthode plus facile et plus exacte.

Celle qui fait l'objet de la présente note est basée sur ce fait que l'iode ne produit pas de coloration apparente, ou du moins donne un produit incolore et soluble avec une solution acide d'aniline, tandis que le brome donne un précipité blanc, et le chlore des produits d'oxydation colorés en noir

et insolubles. Pour mettre en pratique ce procédé, on fait la solution acétique d'aniline suivante:

Solution aqueuse saturée d'huile d'aniline.......	400 cc.
Acide acétique cristallisable	100 cc.

Cette liqueur parait se conserver indéfiniment dans des flacons jaunes.

La solution essayée est amenée par évaporation ou addition d'eau à un volume de 10 cc., et introduite dans un ballon. On ajoute 5 cc. d'un mélange à volume égaux d'acide sulfurique, puis 10 cc. d'une solution saturée de permanganate de potasse, et l'on chauffe doucement, en dirigeant le gaz dans 3 cc. à 5 cc. de réactif contenu dans un tube a essai maintenu dans un bain d'eau froide. En l'absence de brome et d'iode, on obtient avec $0^m,1$ d'acide chlorhydrique une coloration bleuâtre qui se transforme lentement à froid, et rapidement à chaud en une coloration rosée plus manifeste.

— Sur le géraniol de l'essence d'*Andropogon Schœnanthus.* Note de MM. Barbier et Bouveault.

— M. Jacobsen a isolé de l'essence de *Géranium indou* un alcool qu'il a nommé *géraniol.* M. Semmler a ensuite étudié l'essence d'*Andropogon schœnanthus* vendue dans le commerce sous le nom d'*essence de Géranium indou* et a annoncé l'identité de l'alcool qu'il en obtint avec le géraniol de Jacobsen. L'an dernier, M. Barbier admit que le rhodinol, le géraniol du pélargonium, et celui d'Andropogon ont la même constitution, le dernier constituant le racémate des deux autres, qui semblent identiques. Depuis, E. Bouchardat a annoncé avoir obtenu le même géraniol par isomérisation d'un linalol extrait de l'essence de lavande; enfin, MM. Tiemann et Semmler, se basant sur les données de M. Bouchardat, prétendirent que tous les alccools $C^{10}H^{10}$ étaient identiques, ou pouvaient se transformer en géraniol, par l'action de l'anhydride acétique, et ils annonçaient en même temps que l'aldéhyde de cet alcool était identique au citral ou aldéhyde citriodorique, et identique également au licaréol ou linalol, ou rhodinol. Ces affirmations ont été confirmées à nouveau par MM. Bertram et Gildemeister. Certains de ces faits étant en contradiction avec ceux constatés par les auteurs de la présente note, ils ont repris l'étude de l'essence d'*Andropogon Schœnanthus,* et en particulier son oxydation.

Oxydé par un mélange chromosulfurique bouillant, tel qu'il puisse donner ^{o10} par molécule d'alcool, le géraniol a donné :

1° Un abondant dégagement de C^2O^4 entraînant la diméthylacétone C^3H^6O ;

2° Un mélange d'acides volatils, formés exclusivement d'acide formique et acétique, sans aucune trace d'acide valérianique ;

3° De l'acide térébique cristallisé fusible à 174°.

Si l'on emploie un mélange chromosulfurique ne dégageant que O^2 par molécule d'alcool, il se produit :

1° Du géraniol $C^{12}H^{16}O$ bouillant à 113° sous 13^{mm} de pression, identique à l'aldéhyde citriodorique ;

2° Une méthylhepténone $C^8H^{14}O$, bouillant à 169°-172, possédant toutes les propriétés de la methylhepténone naturelle, et ne donnant pas le dérivé bromé cristallin, signalé par MM. Tiemann et Semmler ; il se produit en même temps du paracymène ;

3° De l'acide méthylhepténonecarbonique $C^8H^{13}OCO_2H$.

L'oxydation par l'acide permanganique n'a pas donné d'acide valérianique, tandis que M. Semmler a indiqué la formation d'une molécule de cet acide ; comme acides volatils, il n'y avait que de l'acide acétique.

En un mot, le géraniol de l'*Andropogon Schœnanthus* a fourni les mêmes produits d'oxydation que l'aldéhyde citriodorique, et sont identiques, ainsi que l'ont déjà signalé MM. Tiemann et Semmler, et cet aldéhyde aura la constitution suivante :

CH^3
|
C
/ \\
CH^2 CH^2
| |
CH^2 CH^2OH
\ /
C
// \
CH^3 CH^3

Enfin, l'essence de Pélargonium est donc différente de celle d'Andropogon Schœnanthus, et les auteurs proposent, pour désigner l'alcool de cette dernière, le nom de *limonol* et celui de *lemonal* pour l'aldéhyde citriodorique, qui rappelle son origine (essence de lemon grass, *Andropogon citratus*), en même temps que sa fonction chimique.

— Existe-t-il une digestion sans ferments digestifs des matières albuminoïdes? Note de M. A. Béchamp.

Contrairement à l'opinion émise par M. Dastre sur la digestion de la fibrine sans la présence de ferments digestifs, M. A. Béchamp prétend que la fibrine étant une fausse membrane à microzymas, sa digestion est due à la présence de la zymose secrétée par les mycrozymas.

— Essai d'une théorie du temporal. Note de M. S. Jourdain.

— Etude des lacs de Gérardmer, Longemer et Retournemer dans les Vosges. Note de M. J. Thoulet.

Au point de vue topographique, le bassin de ces lacs est assez régulier; il a pour chacun d'eux la forme d'une cuvette, dont la profondeur maximum est de 36 m. 2 (Gérardmer), 29 m. 4 (Longemer), et 11 m. 6 (Retournemer). Ce dernier semble du reste en voie de dessèchement.

Ils contiennent respectivement : Gérardmer 17.892.900 m. c., et Longemer 9.759,700 m. c. d'eau. La couche de variation thermique brusque est nettement indiquée à Longemer, où elle se présente par 7 m. à 8 m. de profondeur, et donne une variation de température de 5° sur une épaisseur de 1 m. 50. A Gérardmer elle est par 10 m. Le régime thermique d'un lac est fonction non seulement du climat, mais encore des variations de température de la nuit au jour et de l'hiver à l'été ; il dépend aussi du nombre des affluents apparents ou cachés, de leur débit, de la température de leurs eaux, du rapport entre l'axe superficiel du lac et la profondeur, de la forme du fond, et du temps que séjournent les eaux dans le lac, du vent, de la pluie, de l'évaporation, de la congélation

plus ou moins prolongée. En été, la température de Longemer entre 16 m. et le fond est de 5°, celle de Gerardmer est de 6°, tandis qu'en hiver, la température de l'eau étant 1,2 à 1,5 immédiatement au-dessous de la croûte de glace, elle est de 2,7 à 1 m. de profondeur, pour obtenir 3,3, au fond même du lac.

Les lacs des Vosges confirment l'opinion énoncée par M. le professeur Richter de Gratz, que la température des eaux s'élève au contact immédiat du sol formant les parois et la cuvette du lac.

La transparence est variable suivant la saison; elle est en été de 4 m. 50 à 6 m. 50.

L'analyse chimique démontre que la composition de l'eau est irrégulière, et varie avec la profondeur; il en est de même de la matière organique; le carbonate de chaux est moindre à la surface qu'en profondeur. Les vases contiennent après dessiccation 24,2 de matières organiques, et 57,7 0/0 de silice; elles sont principalement formées de diatomées, et pourraient servir d'amendement.

— Sur l'accroissement de température des couches terrestres avec la profondeur, dans le bas Sahara algérien. Note de M. G. Rolland.

La conclusion de cette note est que, dans maintes parties du bas Sahara algérien, entre les 35e et 36e degrés de latitude, la température des couches terrestres croît réellement en profondeur, d'au moins 1° pour 20 mètres, et souvent plus rapidement encore.

— Carte agronomique du canton de la Ferté-sous-Jouarre. Note de M. Gattelier.

Cette carte, faite dans le but d'être utile aux cultivateurs, a été basée sur 331 analyses du sol. Elle permettra de pouvoir approprier l'engrais en quantité et en qualité à la nature du sol.

Séance du 28 mai. — Observations de la Comète Brooks, 1893, 6 (16 octobre 1893) et de la planète 1894 AX (Wolf), faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet, Picart et Courty. Note de M. Rayet.

— Commissions des prix pour 1894 :

Prix Monthyon (physiologie expérimentale). — MM. Marey, Bouchard, Chauveau, Duclaux, Potain.

Prix Gegner. — MM. Bertrand, Fizeau, Berthelot, Hermite, Daubrée.

Prix Delalande-Guérinau. — MM. d'Abbadie, Grandidier, Milne-Edwards, Bouquet de la Grye.

Prix Jérôme Ponte. — MM. Bertrand, Berthelot, Daubrée, Fizeau, Loewy.

Prix Tchihotchef. — MM. Milne-Edwards, Grandidier, d'Abbadie, Bouquet de la Grye.

Prix Houllevigue. — MM. Bertrand, Daubrée, Fizeau, Faye, Berthelot.

Prix Cahours. — MM. Friedel, Moissan, Troost, Berthelot, Schützenberger.

— M. Kauffmann adresse, pour le concours du prix Pourrat, un Mémoire ayant pour titre : « De l'influence qu'exerce le pancréas sur le système nerveux, et, réciproquement, de l'influence du système nerveux sur cette glande. »

— M. Bigourdan soumet au jugement de l'Académie un Mémoire sur la mesure micrométrique des petites distances angulaires célestes, et sur un moyen de perfectionner ce genre de mesures.

— M. A. Davy adresse un Mémoire intitulé : « Remarques sur les conditions géométriques et mécaniques impliquées dans l'hypothèse de Laplace. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un ouvrage de M. E. Vallier, ayant pour titre : « Balistique expérimentale. »

— Sur les faciales solaires. Note de M. George E. Hale.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner) pendant le 1er trimestre 1894. Note de M. J. Guillaume.

— Sur quatre solutions connexes du problème de la transformation relatif à la fonction elliptique de deuxième espèce. Note de M F. de Salvert.

— Sur les propriétés des groupes de substitutions dont l'ordre est égal à un nombre donné. Note de M. E. Maillet.

— Sur l'intégration des équations partielles du second ordre à deux variables indépendantes. Note de M. J. Beudon.

— Variations de la tension superficielle avec la température. Note de M. Pellat.

Par des considérations de thermodynamiques, l'auteur est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Pour accroître la surface libre d'un liquide, en maintenant constante sa température, il faut lui fournir de la chaleur qui peut être appelée chaleur latente d'accroissement de surface libre;

2° La tension superficielle est une fonction linéaire de la température.

— Sur la capacité de l'électromètre capillaire et sur la capacité initiale du mercure. Note de M. E. Bouty.

D'après cette note, la capacité *initiale* du mercure, en contact depuis longtemps avec l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$, est voisine de 28×5 ou 140 microfarads par centimètre carré, et la capacité vraie décroît à partir de cette valeur jusqu'à 28 microfarads. *Cette capacité correspond dans tous les cas à des phénomènes reversibles.*

— Méthode pour la mesure directe des forces électro-motrices en valeur absolue. Note de M. Limb.

Cette méthode consiste à comparer *directement* la force électro-motrice inconnue à une force électro-motrice d'induction, dans un cas où celle-ci est calculable.

— Résumé des observations météorologiques faites à Joal (Sénégal) par la Mission chargée par Bureau des Longitudes d'observer l'éclipse totale de soleil du 16 avril 1893. Note de M. G. Bigourdan.

Au Sénégal, l'année se divise en deux saisons complètement différentes, la saison des pluies ou hivernage (de juin à novembre), et la saison sèche (novembre à juin).

Pluie. — Il n'y a eu que deux ou trois jours pluvieux, du 6 au 11 janvier 1893; la quantité de pluie est à peu près insensible au pluviomètre. Cette période est le *petit hivernage* des Européens ou le *heug* des *ouolofs.*

Vent. — Pendant la saison sèche, le vent dominant est un vent régulier du Nord-Est qui vient de l'intérieur,et est très chaud. Sur le littoral, ce vent est ordinairement remplacé, à partir de midi en moyenne, par la brise de mer soufflant du Nord-Ouest; la température de la mer étant environ de 18°, cette brise amène une température qui oscille de 25° pendant le jour, à 15° pendant la nuit. Cette brise, que les habitants attendent avec impatience, pénètre peu dans les terres; elle se propage avec une extrême lenteur.

Baromètre. — La pression atmosphérique est remarquablement constante au Sénégal,comme dans tous les pays tropicaux.

Thermomètre et hygromètre. — Dans les premiers mois de l'année, la température atteint des degrés inconnus en France, même dans les etés les plus chauds. Cependant, ces hautes températures de 38° à 40° ne sont pas très pénibles à supporter sur le littoral. L'arrivée de la brise de mer fait baisser la température, en quelques instants de plus de 11°, tandis que tout aussi rapidement l'état hygrométrique passe de 3 à 45. En outre,le ciel n'a jamais présenté la teinte bleu foncé qu'il a dans nos climats, surtout après la pluie; pendant la saison sèche, il est bleu pâle, plutôt gris voilé ; cela tient à la poussière très fine apportée par le vent du désert, sa quantité est parfois telle que le soleil en est obscurci.

— Sur la recherche de l'acide chlorhydrique. Note de MM. Villiers et Fayolle.

Pour reconnaître l'acide chlorhydrique par le réactif indiqué (aniline en solution acétique), en présence des autres hydracides, on traite la solution par le nitrate d'argent, puis on lave le précipité, on le filtre,et on le met en digestion avec 10 cc. d'eau et 1 cc. d'ammoniaque pure; on agite quelques minutes, si la quantité de chlorure est notable, si elle est faible et ne constitue que des traces, on laisse en contact quelques heures. Avec les proportions indiquées, le bromure n'est pas sensiblement dissous, on filtre,et on régénère l'acide chlorhydrique,en ajoutant un excès de solution sulfhydrique, après avoir chassé complètement l'ammoniaque. On fait bouillir la liqueur, on ramène à 10 cc. environ, l'on filtre, et l'on termine l'opération comme il a été dit dans une précédente note, pour caractériser HCl. S'il y a de l'acide cyanhydrique, on évapore un volume suffisant de la solution en présence d'un peu d'acide sulfurique, pour chasser cet acide ; si ce sont des ferrocyanures, on soumet la liqueur à la distillation, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, puis on ajoute de l'eau dans la cornue de distillation après refroidissement, et on distille de nouveau; les liqueurs distillées sont réunies, puis enfin évaporées partiellement.

— Etude comparée des acides nitrobenzoïques. Note de M. Œhsner de Coninck.

Action de l'eau régale.— Ce réactif a été préparé, en mélangeant volumes égaux d'acides nitrique et chlorhydrique. L'acide orthonitrobenzoïque se dissout totalement à chaud avec une coloration jaune, tandis que ses dérivés se dissolvent partiellement avec la même coloration. Les dérivés amidobenzoïques se dissolvent avec une coloration rouge vif.

L'acide chromique en solution aqueuse étendue ne donne rien à chaud ni à froid, même au bout de plusieurs semaines.

L'acide chlorhydrique étendu ne donne rien par l'exposition à la lumière solaire.

L'acide azotique étendu donne avec le dérivé *meta*, à la longue, par exposition au soleil, une coloration jaune clair.

L'alcool étendu produit dans les mêmes conditions que les acides chlorhydrique et azotique avec le dérivé *para*, peu à peu une coloration jaune franc, avec le dérivé *meta*, il y en a une faible teinte jaunâtre.

Les solutions acétoniques de concentration moyenne n'ont rien donné.

De ces faits, il résulte que, lorsqu'il y a réaction, deux des isomères se comportent d'une manière semblable, le troisième donnant lieu à d'autres phénomènes.

— Sur la constitution du licaréol. Note de MM. Barbier et Bouveault.

M. Barbier a établi que le licaréol était un alcool primaire levogyre à chaîne ouverte, renfermant deux liaisons éthyléniques, et susceptibles de se transformer sous l'influence de l'anhydride acétique, en un stéréoisomère dextrogyre stable, et en un terpène tétratomique. Le licaréol pur bouillant à 198° a été soumis à l'oxydation par un mélange chromosulfurique tel,qu'il puisse dégager O^2. De cette façon, on a obtenu de la diméthylacétone, du licaréol inaltéré, du licaréol ou licarhodol bouillant à 111-112°, une méthylhepténone, un mélange d'acides volatils constitués par les acides acétique et formique. Enfin, un acide méthylhepténonecarbonique. Une oxydation plus profonde avec un mélange oxydant chromosulfurique capable de donner O^{10}, a produit un mélange d'acides formique et acétique, sans acides gras volatils plus élevés de l'acide terébique.

Le licaréol donne une oxime bouillant vers 145° sous 12^{mm} de pression; le nitrile qu'on en retire bout à 110-110° sous 13^{mm}. Il se combine au para-amidophénol, et donne un produit cristallisé fusible à 123°5 ; la combinaison correspondante du limonal (citral), fond à 116°. Avec l'acide acétique cristallisé, le licaréol donne au bout de 12 heures de chauffe, du p-cymène transformable en acide m-oxynoporpylbenzoïque fusible à 159°.

La méthylheptenone bout à 170°, donne une oxime liquide huileuse incolore, bouillant à 113° sous 12^{mm} de pression. Elle est identique à la méthylhepténone naturelle. L'acide méthylhepténonecarbonique est un liquide visqueux légèrement coloré en jaune lorsqu'il est pur, très soluble dans l'éther et l'alcool, beaucoup moins soluble dans l'eau.

D'après ces faits, le licaréol et le limonol (geraniol), ne sont pas identiques, car les aldéhydes dérivés des deux alcools paraissent différents, et le licaréol est actif, tandis que le géraniol ne l'est pas. Le limonol (géraniol) est-il un racémique ?

— Sur les points de fusion de quelques phénols et de leurs éthers benzoïques, par MM. Béhal et Choay.

Dans cette note, les auteurs indiquent les points de fusion de certains phénols et de leurs éthers benzoïques. Ces divers corps ont été préparés, les phénols par décomposition de diazos des amines correspondantes, et les éthers benzoïques, par l'action du chlorure de benzoyle sur la solution alcaline du phénol, en présence d'une certaine quantité d'eau. Nous donnerons les nombres des plus importants d'entre eux, pour le phénol et l'orthocrésylol.

	Points de fusion		Points d'ébullition	
	Indiqués	Trouvés	Indiqués	Trouvés
Phénol.................	40-41°	42,5-43°	180-188°	178,5
Orthocrésylol............	30-31	30	185-187	188,5
Benzoat de phénol.......	68-69	69	314	298-299
Benzoate d'orthocrésylol.	liquide	liquide	inconnu	313-314

— Sur la rectification industrielle de l'alcool. Note de M. Sorel.

Si l'on désigne par K le rapport des poids de l'impureté considérée dans 1 kil. de la vapeur et dans 1 kil. du liquide en contact dans le plateau considéré par P, le poids des reflux, par p le poids des vapeurs qui traversent le plateau dans l'unité de temps, on trouve que les impuretés volatiles contenues dans le liquide à rectifier, s'élèvent vers le plateau supérieur, ou sont ramenées vers la chaudière, suivant que la différence $K - \frac{P}{p}$ est positive ou négative. De plus, la valeur de K décroît, à mesure que le poids moléculaire augmente, et que la température d'ébullition s'élève ; mais il n'y a aucune relation évidente entre ces trois variables.

— Sur le latex de l'arbre à laque. Note de M. Bertrand.

Le latex de l'arbre à laque est désigné sous le nom de SO'*n-màt-Dàu* dans le pays d'origine. Ce produit ressemble à une crème épaisse blond-clair presque blanche, rougissant le tournesol, à faible odeur rappelant l'acide butyrique. En flacons pleins et bouchés hermétiquement, il se conserve très longtemps. Mais, au contact de l'air, il devient brun, forme une pellicule d'un noir intense, insoluble dans les dissolvants usuels. La production de cette matière n'est pas due à la seule action de l'oxygène, mais d'un produit spécial que l'auteur rapproche des diastases. Si on traite la laque par l'alcool, il se précipite ce produit diastasique que l'on peut recueillir. La liqueur alcoolique filtrée est distillée dans le vide, et traitée par l'éther auquel elle abandonne un corps rubéfiant fortement la peau, et produisant une éruption miliaire. Ce dernier corps s'oxyde rapidement à l'air, en noircissant et se résinifiant. C'est le *laccol*, comme le dénomme l'auteur.

Quant à la diastase nommée *laccose*, elle se rapprocherait des gommes ; elle facilite, ou mieux, hâte l'oxydation du laccol. Car si l'on fait une émulsion de laccol dans l'eau, en agitant sa solution alcoolique avec une proportion plus ou moins grande de cette dernière, le liquide se conserve sans altération apparente ; mais, si on y ajoute de la laccose, le produit brunit presque aussitôt ou noircit ; une solution bouillie de laccose ne donne naissance à aucune coloration.

— Sur la parthénogénèse chez les Sarcoptides plumicoles. Note de M. Trouessart.

— Sur le développement des organes excréteurs chez l'*Amphiuma*. Note de M. Herbert Haviland Field.

— Utilisation des marcs de vendange. Note de M. A. Müntz.

Des expériences faites en vue de l'utilisation des marcs de raisin, il résulte les faits suivants : c'est que les marcs retiennent, après expression, 60 0/0 de vin que l'on peut, par un déplacement méthodique au moyen de l'eau, retirer de manière à obtenir des piquettes presque égales au vin de première expression. De plus, les marcs restants peuvent être soumis à la distillation et donner de véritables eaux-de-vie de vin. Enfin, ces mêmes marcs peuvent, lorsqu'on en a retiré le vin, encore servir à l'alimentation du bétail, car ils n'ont rien perdu de leur valeur nutritive. Ainsi, une expérience faite sur des raisins du Roussillon ayant donné 6,000 hectolitres de vin et 72,000 kil. de marc pressé, a produit les résultats suivants. Le marc déplacé méthodiquement a donné 460 hectolitres de piquette à 8 0/0 d'alcool (le vin en contenait 11 0/0) et 16 g. 5 d'extrait sec par litre. Ce liquide n'est pas inférieur à la plus grande partie des vins de cuvée produits dans les plaines du Midi. Le marc épuisé mélangé à 1,5 0/0 de sel marin et dénaturé avec des tourteaux, a servi de nourriture presque exclusive à un troupeau de brebis de 200 têtes.

— M. Le Secrétaire perpétuel ouvre un pli cacheté remis par M. Bourdin dans la séance du 11 mars 1889, et inscrit sous le n° 4376. Ce pli contient une Note sur « l'organisation rationnelle d'un bureau central téléphonique pour une ville comme Paris, où le nombre des abonnés est déjà de plusieurs milliers, et peut devenir plus considérable. »

— M. J. Pillet adresse un Mémoire « sur les divergences qui existent entre la projection conique ou perspective linéaire, et la perspective réelle ou sphérique.

— M. Decaux adresse une Note ayant pour titre « Nos auxiliaires dans la lutte contre les acridiens en Algérie et en Tunisie. « Moyen de les propager ».

— Liste des candidats présentés par la section de médecine et chirurgie pour la place laissée vacante par le décès de M. Brown-Sequard :

En première ligne, MM. Darsonval et François Franck, puis en seconde ligne, MM. Dastre, Gréhant, Laborde, Ollier et Richet, désignés par ordre alphabétique.

L'Académie a élu M. d'Arsonval.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII° — II° PARTIE

Livraison 632 AOUT Année 1894

INFLUENCE DES ANTISEPTIQUES SUR LES FERMENTS

Action des substances minérales et des diastases sur les cellules

Par le **Docteur J. Effront**, de Bruxelles.

Introduction.

Les fermentations et la putréfaction ont dû, de tout temps, frapper l'esprit des observateurs. Aussi, bien avant que l'on ne possédât des notions exactes sur les causes de ces phénomènes, la science avait-elle déjà enregistré une foule d'observations précieuses concernant la conservation des matières organiques. Si nous nous reportons aux époques les plus éloignées de l'antiquité, nous constatons que les peuples anciens employaient des résines à acides aromatiques, telles que le benjoin, le styrax, etc.; des essences volatiles, huiles essentielles de cannelle, etc., pour obtenir la momification des cadavres; qu'ils se servaient de chlorure de sodium, pour conserver leurs aliments. Si nous nous rapprochons de l'époque actuelle, nous constatons que l'on a conservé, dans le domaine de la pratique, plusieurs des anciens procédés qui ont servi de base à la fabrication des alcools, bières et vinaigres; nous voyons qu'on a dû toujours lutter contre certains organismes qui apportent parfois des troubles si manifestes dans le travail de ces industries; mais nous nous apercevons également que la science a fait un immense triage parmi les procédés préconisés; elle en a conservé quelques-uns, qui n'ont évidemment que l'empirisme pour origine, mais elle en a expliqué d'autres, dont les effets avaient été acquis précédemment.

Depuis que MM. Pasteur et Duclaux ont démontré le rôle prépondérant des infiniment petits dans la propagation des maladies contagieuses, et depuis que ces savants ont jeté les bases fondamentales des études biologiques et bactériologiques, les recherches sur les agents bactéricides ont reçu une réelle impulsion. Les premiers progrès faits dans cet ordre d'idées se rattachent à la méthode expérimentale; le degré relatif de préservation des liquides organiques contre la putréfaction, a été pris longtemps comme seul et unique criterium pour l'évaluation de la puissance des antiseptiques. Le doses diverses des substances chimiques, mis en essai, constituaient les seules données positives de comparaison que l'on possédât; car on ignorait la composition du milieu, et l'on n'avait aucune connaissance de l'espèce de bactérie mise en œuvre; la science a adopté les méthodes d'expérimentation avec des espèces connues, et dans des milieux déterminés.

Les etudes, faites dans cette direction, ont révélé beaucoup de faits nouveaux; on a appris à reconnaître que les différentes espèces de ferments sont douées de résistances diverses contre les agents chimiques; que cette résistance ne présente rien d'absolu, qu'elle est relative, et dépend des milieux dans lesquels ces ferments se trouvent, ainsi que des conditions spéciales en présence desquelles l'antiseptique est amené à produire son action.

Un progrès des plus importants pour l'étude des antiseptiques, fut la découverte que le non-développement des bactéries, en présence d'un antiseptique, n'est nullement une preuve de leur destruction; la dose d'une substance chimique qui a arrêté complètement le développement d'un ferment n'est nullement la dose bactéricide proprement dite, attendu qu'un ferment peut rester inactif dans un mélange antiseptique et redevenir ensuite actif dans un autre milieu plus favorable pour son développement. Ce phénomène a pu être observé chez un grand nombre d'espèces diverses de ferments adultes; mais il est encore plus fréquent et plus accentué pour certaines spores; celles-ci sont moins sensibles aux agents chimiques que les espèces adultes,

mais elles sont douées d'une sensibilité plus prononcée pour ce qui concerne l'influence du milieu. Les spores résistent mieux que les bactéries adultes à l'action nocive que les antiseptiques exercent sur ces organismes, mais par contre, leur développement se fait avec plus de difficultés, la bactérie est plus vite tuée. La méthode suivie par Koch pour ses recherches relatives à la détermination de la valeur relative des antiseptiques,est basée sur ce principe de différence de sensibilité entre la bacterie adulte et les spores. Koch conseille de laisser séjourner les spores, pendant un temps déterminé, dans un bain contenant des doses variables de réactif; les spores en sont ensuite retirées, soumises à un lavage complet à l'eau distillée stérilisée,dans le but d'enlever les dernières traces d'antiseptique qui pourraient les souiller, et introduites dans un milieu favorable à leur développement. Dès que celui-ci ne s'opère plus, on considère la dose d'antiseptique employée comme constituant le degré d'activite, comme antiseptique bactericide du réactif. Des expériences comparatives exécutées d'après cette méthode,ont permis d'établir les puissances proportionnelles antiseptiques du chlorure mercurique, du phénol, de l'acide borique, du sulfate de cuivre, du chlorure de zinc, et d'une foule d'autres substances.

Cette methode a éte pendant longtemps considérée comme absolument exacte. Mais malheureusement, elle ne l'est pas; elle n'est pas parfaite: elle permet, toutefois, de se faire une idee assez nette de la puissance des divers agents employés comme antiseptiques. On a constaté que le lavage des spores à l'eau, en sortant du milieu antiseptique, est une opération des plus délicates, qu'il reste presque toujours une faible proportion d'antiseptique adhérente aux spores, et que cette dose, souvent indéterminable par les moyens chimiques et physiques, est cependant encore suffisante, pour qu'introduite avec les spores dans un nouveau milieu, elle empêche le développement de celles-ci. L'expérience a démontré que si on laisse séjourner des spores dans une solution de 1 partie de chlorure mercurique pour 1,000 parties d'eau, et qu'on les lave ensuite, à diverses reprises, avec de l'eau distillée stérilisée, elles ont perdu la faculté de se développer dans un bouillon nutritif déterminé. Mais, si on laisse tremper ces mêmes spores, après leur lavage, dans une solution de sulfhydrate d'ammonium, pour les debarrasser des dernières traces de sel mercurique dont elles peuvent être souillées, elles se développent rapidement dans un bain identique.

Cependant, en prenant des précautions spéciales pour ne pas laisser adhérer aux spores la moindre trace de l'antiseptique, on peut arriver, en suivant cette méthode, à déterminer la valeur destructive des bactéricides, c'est-à-dire établir la proportion réelle du réactif nécessaire pour provoquer la mort des infiniment petits.

La méthode de Koch permet donc d étudier l'action brusque et complète des bactéricides; mais ceci ne constitue pas le côté le plus important de l'étude des antiseptiques. Par cette méthode, il est toujours possible d'établir les doses précises qui conduisent à l'extermination des spores et des bactéries; mais, dans la pratique on est forcé, la plupart du temps, d employer des moyens moins violents, qui n ont pas l'inconvénient d'agir tout à la fois sur les ferments et sur le milieu, et on doit se contenter d'une action moins complète. On cherche plutôt à paralyser ou à anéantir le développement des bactéries, au lieu de les detruire.

Cette dernière question a un grand interêt, mais elle est excessivement complexe: l'effet obtenu par un antiseptique n'est pas toujours proportionnel à la quantité employée; s'il est relativement facile de se rendre compte d'un effet destructif, il n en est plus de même lorsqu'il faut constater un effet partiel; le ralentissement et l'arrêt du développement des cellules sont un phénomène délicat, difficile à saisir et à apprécier. En dehors des questions de milieu qui jouent un rôle prépondérant, on doit encore tenir compte d'une foule d'autres facteurs qui interviennent également. Pour résoudre complètement le problème, il faut connaître toutes les causes qui peuvent influencer la cellule vivante: l'action de l antiseptique sur les milieux les modes de nutrition des bactéries, ainsi que les moyens et le degré de resistance dont les ferments disposent contre les causes qui tendent à détruire leur équilibre. Dans l'état actuel de la science, on ne saurait résoudre d'une manière complète ce problème; toutefois, toute étude dirigée dans cette voie présente un intérêt réel. Dans ces derniers temps, la science bactériologique a fourni une serie de faits nouveaux sur la physiologie des ferments; ces faits constitueront, dans un avenir plus ou moins proche, une base nouvelle pour l'étude des antiseptiques. Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de colliger une revue complète des progrès accomplis dans cette voie; on les trouvera exposés dans les travaux classiques de M. Duclaux.

Notre but, dans le présent travail, est d'attirer l'attention sur deux questions spéciales: l'influence des antiseptiques sur le travail chimique des ferments; le rôle des substances minérales et des diastases dans la vie des cellules.

Essai de classification des antiseptiques.

La classification des antiseptiques, pour être rationnelle, ne devrait s'appuyer que sur le mécanisme de leur action. En réalité, les moyens d'ordre chimique, qui nous permettent de combattre le développement des micro-organismes, n'agissent pas toujours de la même façon; leur mécanisme d'action diffère. Le jour où l'on connaîtra dans tous leurs détails les nom-

breuses voies par lesquelles les bactéricides atteignent les micro-organismes, on sera arrivé à pouvoir leur appliquer aisément une classification ; mais à l'heure actuelle, en présence de nos connaissances insuffisantes, ce travail ne saurait s'effectuer ; on doit se borner à une classification élémentaire et à une division en deux classes :

α. — Les antiseptiques agissant sur les cellules mêmes, soit en se combinant avec leurs éléments pour former des combinaisons insolubles, soit en coagulant le protoplasma ;

β. — Les antiseptiques ayant une action directe sur les matières nutritives ou sur les produits déjà formés par les ferments.

Cette classification n'aura, toutefois, encore rien d'absolu ; la même substance peut agir différemment suivant les conditions du milieu, et son action peut s'étendre simultanément sur la cellule vivante et sur le milieu. Elle peut aussi varier suivant l'espèce de bactérie.

L'action directe des agents chimiques sur les cellules vivantes se manifeste par les modifications qui surviennent dans l'intimité des tissus; ces modifications se produisent successivement, et sont en rapport avec la durée de l'action et la dose de l'antiseptique ; elles peuvent être provoquées par les matières oxydantes ou caustiques, ainsi que par d'autres substances.

L'action antiseptique sur les cellules devient accessible à l'expérience directe ; quand on produit un effort violent, on constate des modifications très profondes dans la structure, qui se traduisent par une désorganisation, une coagulation, une liquéfaction des tissus cellulaires.

En présence d'une action moins violente, la perturbation amenée dans le fonctionnement régulier des tissus ne laisse pas de traces manifestes dans leur structure, mais il est plus que probable que tout changement observé dans le fonctionnement physiologique de la cellule est une conséquence directe de la modification physique ou chimique des tissus, quoique cette assertion ne puisse pas toujours être vérifiée. La plupart des substances bactéricides connues agissent directement sur les cellules ; leur action est générale sur toutes les bactéries, quoique à des degrés différents, suivant leur espèce.

Les antiseptiques qui ont une action sur les milieux nutritifs, ainsi que sur les produits formés par les ferments, sont beaucoup moins connus ; les effets qu'ils produisent sont tout à fait spéciaux; ils ne se manifestent que dans certains milieux et avec certaines espèces ; ce ne sont pas des bactéricides proprement dits ; ils peuvent produire dans certaines conditions un arrêt complet dans la végétation d'un être microscopique ; mais, dans d'autres conditions, ces mêmes agents sont dénués de toute action antiseptique.

Le mode de leur action est intimement lié avec le rôle des diastases et de l'aliment minéral dans la végétation des êtres organisés.

Il est notoire que les diastases et les substances minérales peuvent être influencées par divers agents. Cette influence est d'autant plus intéressante que les matières qui la provoquent ne sont pas forcément des toxiques, tandis que celles qui agissent sur les cellules le sont toujours. L'action de l'alimentation minérale, ainsi que celle des diastases, présente à ce point de vue un intérêt tout particulier; elle pourra contribuer à découvrir de nouveaux moyens antiseptiques qui agiront uniquement sur les matières indispensables à l'existence des bactéries.

Alimentation minérale des cellules.

Les éléments minéraux jouent un rôle très important dans l'alimentation des cellules ; l'analyse de ces matières organiques revèle la présence même de l'acide phosphorique, du calcium, du magnésium, du soufre, du potassium, du sodium, etc.; ces éléments existent déjà dans les spores et dans les semences ; il est nécessaire, pour la conservation des générations successives, que la cellule puisse les puiser dans son milieu nutritif. Aussi, on constate la présence des substances minérales dans tous les mélanges qui doivent servir à entretenir la vie, et on les retrouve dans toutes les phases de l'existence des organismes.

Les cendres des nouveaux-nés des mammifères, au moment de la naissance, et avant qu'ils n'aient pris la moindre nourriture, sont composées presque identiquement des mêmes matières fixes que celles qui constituent les cendres du lait de la mère, et on retrouve la même concordance chez les êtres qui n'ont subi que la vie utérine.

D'après Bungé, les matières fixes réparties dans 100 parties de cendres provenant de la calcination de chiens nouveau-nés, et dans 100 parties de cendres provenant du lait de la chienne-mère, peuvent être représentées par les chiffres ci-après:

	Cendres des chiens nouveau-nés	Cendres du lait de la chienne-mère
Potasse	11.42	14.98
Soude	10.64	8 80
Chaux	20.59	27 24
Magnésie	1.80	1 54
Oxyde ferrique	0.72	0 12
Anhydride phosphorique	39.42	34.22
Chlore	8.0	16 90

Comme on le voit, les éléments qui se rencontrent, dans les plus fortes proportions, dans les cendres des matières organiques, sont l'anhydride phosphorique, la chaux, la potasse, et

la soude ; les autres éléments n'y tiennent qu'un rôle secondaire, quoique, cependant, ils soient tout aussi indispensables à l'existence organique.

Comme exemple de leur importance, nous pourrions citer le rôle du fer dans l'hémoglobine. On trouve dans le sang d'un homme d'un poids moyen, environ 2,75 grammes d'oxyde ferrique ; il suffit que le fer diminue dans une proportion un peu notable, pour qu'immédiatement on constate un trouble dans le fonctionnement de l'organisme, et si cette diminution du fer s'accentue graduellement, elle peut avoir pour conséquence la mort ; celle-ci survient même avant la disparition complète du fer.

Dans le règne végétal, l'emploi des engrais minéraux est entré dans le domaine de la science appliquée ; la sensibilité de certaines plantes pour les phosphates montre cette supériorité des réactifs physiologiques qui rendent les plantes sensibles à des doses de phosphates que l'on ne pourrait déceler par les réactifs chimiques.

M. Pasteur a démontré que la vie normale des levures de bière dépend de certains éléments minéraux. Si l'on compare les matières fixes minérales contenues dans un milieu nutritif favorable au développement d'une levure, avec les cendres de cette même levure, on peut se rendre compte facilement qu'il y a eu absorption de matières minérales par les cellules ; on retrouve les mêmes rapports entre la composition minérale de la nourriture, et la composition minérale des cellules de la levure, tout comme cela existe dans les cendres des chiens nouveau-nés, et dans les cendres du lait de la chienne mère.

D'après M. Mayer, le mélange de matières minérales le plus approprié pour le développement des levures se compose de :

Acide phosphorique	0.056
Potasse	0.034
Magnésie	0.016
Chaux	0.005

Si l'on rapproche les proportions des éléments constituants de ce mélange de la composition centésimale des cendres de levures, telle qu'elle résulte des analyses de Mitscherlich :

Acide phosphorique	56.7
Potasse	34.0
Magnésie	7.1
Chaux	2.6

on est évidemment frappé de leur connexion.

Le Dr Raulin, dans ses études classiques sur les conditions de nutrition de l'*Aspergillus niger*, a trouvé pour ce champignon microscopique un mélange de sels minéraux qui lui ont fourni un maximum de récolte; le manque d'un seul des éléments se traduisait par une diminution notable dans le rendement.

Il a trouvé que l'absence, dans le milieu nutritif, de l'acide phosphorique, diminuait le rendement dans les proportions de 1 à 182 ; de la magnésie de 1 à 91 ; de la potasse de 1 à 25 ; de l'oxyde de fer 1 à 2,7, et de la silice de 1 à 4. Il a également démontré que l'addition du zinc au milieu nutritif augmentait la récolte dans le rapport de 1 à 10. Comme cette quantité de zinc nécessaire pour une bonne culture est excessivement minime, il se fait que cette augmentation peut se traduire, en chiffres, par une production d'un kilogramme de plantes en plus par gramme de zinc additionné. L'ensemble des matières minérales contenues dans le lait, les levures, le liquide Raulin, etc., nous montre que presque toujours les mêmes éléments minéraux: le phosphore, le magnésium, etc., se trouvent dans tous les liquides destinés à la nutrition des cellules des divers organismes ; mais que, suivant l'un ou l'autre cas, l'une de ces substances joue un rôle prépondérant dans le phénomène de la nutrition. On voit aussi que d'autres éléments, tels que le zinc, le fer, etc., sont indispensables dans un cas, et d'une utilité secondaire dans un autre.

Il est aussi à remarquer que d'autres éléments minéraux entrent probablement en jeu dans certains cas, mais à des doses tellement minimes, que leur présence ne peut se constater au moyen des réactions ordinaires. Pour n'en citer qu'un seul, nous indiquerons le soufre : ce métalloïde est un des éléments constituants du protoplasme cellulaire ; d'après les travaux de M. Mayer, la cellule des levures le puise dans le sucre de canne qui en contient en tout et pour tout, quelques milligrammes pour cent grammes. Si, d'un autre côté, on réfléchit que cette absorption du soufre par les cellules se fait dans une solution qui contient à peine quelques centièmes de sucre, on voit un exemple frappant d'un cas où la végétation dépend d'une fraction d'un millième de milligramme de substance. Les substances minérales sont donc toujours indispensables aux cellules pour leur organisation; mais il se pose ici la question: Quel est le mécanisme de cette action ? — Quelles sont les réactions qu'il provoque ?

Les matières minérales se retrouvent dans les squelettes des animaux et dans les organes de secrétion chargés d'en éliminer quelques uns ; toutefois, le rôle de ces substances ne se borne pas uniquement à cette transgression.

L'analyse (1) a assigné aux cendres des ossements de l'homme, d'une part; et à celles des animaux de la race bovine, d'autre part, la composition suivante :

	Ossements de l'homme	Ossements des animaux de la race bovine
Chaux	51.31	51.28
Magnésie	0.77	1.05
Potasse	0.32	0 18
Soude	1.04	1.09
Anhydride phosphorique	36.65	37.46
Chlore	0.01	0.04

Si nous jetons un regard sur ces chiffres, nous voyons que les éléments minéraux répandus dans l'organisme se retrouvent dans les os, mais qu'ils s'y trouvent dans des proportions différant essentiellement de celles qu'on constate dans ces derniers Si on compare les chiffres ci-dessus avec ceux fournis par M Bungé (voir page 563), et qui se rapportent aux cendres des cadavres des chiens nouveau nés, nous voyons que la potasse et la soude, très abondantes dans les cendres de ces animaux, ne constituent qu'une minime partie des cendres des os. Dans les premières cendres, la potasse figure pour une proportion de 11,42 pour cent, la soude pour un rapport de 10,64 pour cent; dans les secondes on ne trouve, pour la potasse, que 0,32 et 0,18 pour cent; pour la soude, 1,04 et 1 09 pour cent. Ces derniers chiffres ne constituent, pour la potasse, que les 28 millièmes et les 16 millièmes parties de la quantité trouvée dans les cendres des chiens nouveau-nés; pour la soude, ils représentent les 98 millièmes et les 102 millièmes de la soude contenue dans les cendres des cadavres de ces animaux.

Il est évident que ces substances minérales, représentées dans de si grandes proportions dans l'organisme même, ne peuvent pas être uniquement constitutives des parties osseuses. L'existence d'êtres vivants sans squelette et sans organes de soutien, pour lesquels l'alimentation minérale est également indispensable, le prouve surabondamment. La totalité des éléments minéraux indispensable à la vie ne se retrouve pas dans le squelette. Les substances minérales ont aussi d'autres fonctions; on les rencontre très fréquemment dans l'organisme, combinées avec des acides organiques. Le rôle de ces combinaisons est d'une grande importance, attendu qu'en neutralisant les acides minéraux qui se forment, elles préservent l'organisme d'une accumulation de produits qui pourraient nuire à la marche régulière des réactions chimiques et physiques des tissus, elles rendent plus assimilables les produits formés, et donnent lieu, comme produit final de la combustion, à la formation de carbonates alcalins qui sont absolument indispensables pour la neutralisation de l'acide sulfurique qui se forme constamment pendant le cours de l'assimilation, au détriment du soufre que contiennent les matières albuminoïdes. Le rôle de ces alcalis est très compréhensible; il explique ce fait remarque par Forster, que l'animal succombe beaucoup plus vite quand on enlève de sa nourriture toutes les matières minérales, que quand on le prive entièrement de nourriture.

Dans l'inanition minérale, l'oxydation intraorganique continue à se produire, et l'acide sulfurique formé provoque des désorganisations, soit à la suite de l action caustique des acides, soit en décomposant des sels indispensables pour d'autres fonctions (2).

En dehors de cette action neutralisante, certaines substances minérales possèdent encore une fonction spéciale qui consiste dans les modifications qu'elles sont aptes à produire sur certains produits qui influencent défavorablement la nutrition. Nous avons vu, plus haut, que la présence du fer ou d'autres métaux peut donner lieu, lors de certaines cultures, à une augmentation de rendement; celle-ci peut, pour l'*Aspergillus niger*, s'élever dans le rapport de 2 : 5. Raulin a remarqué que la présence du fer est d autant plus favorable pour les cultures, que le terrain sur lequel on opère a déjà fourni des récoltes; il a trouvé l'explication de ce phénomène dans ce fait, que les cultures, conduites en l'absence du fer, contiennent des substances qui fournissent toutes les réactions des cyanures, tandis qu on ne constate pas la présence de ces composés du cyanogène, quand la croissance s'est accomplie en présence de ce métal.

Le fer ne joue donc pas, dans la nutrition de l'*Aspergillus*, un rôle direct; il sert plutôt de moyen de préservation, il constitue un antidote contre certains produits toxiques élaborés par l'activité vitale de la plante, et qui, en s accumulant, deviendraient un danger réel pour son existence. Il est probable que dans certains cas, le cuivre, le zinc et même d'autres métaux peuvent jouer un rôle analogue. Les fonctions des substances minérales que nous venons

(1) J. Gabriel, *Zeitschrift für physiol. Chemie*, 1893, p. 18.

(2) On sait que les carnassiers réagissent contre les acides en formant de l'ammoniaque, que l'on retrouve ensuite combinée avec ces acides dans les urines.

D'après Sévérin Jolin (*Scandinavische Archiv. für physiologie* p.442-460, année 1890, les matières non acides, neutres, qui sont aptes à se transformer en acides, comme l'anhydride benzoïque, le benzylalcool, se trouvent dans l'urine à l'état de sels ammoniacaux.

Pour la formation de l'ammoniaque, l'organisme pourra donc jusqu'à un certain point se préserver contre l'influence néfaste de ces acides; seulement, cette formation de l'ammoniaque, elle-même, constitue déjà une suite d'un cas pathologique, et cette base volatile ne peut nullement remplacer les matières fixes.

d'énumérer ne sont ni générales, ni complètes. En dehors des sels alcalins, on trouve dans les milieux naturels de nutrition d'autres éléments minéraux, et même le rôle des sels alcalins ne consiste pas exclusivement dans la neutralisation des acides, attendu que les sels de sodium ne peuvent être remplacés par ceux de potassium, et *vice-versa*, que le magnésium ne peut pas remplacer le calcium, le baryum, etc. S'il s'agissait, en l'occurrence, seulement d'un effet strict de neutralisation des acides, tous les oxydes du même groupe devraient donner les mêmes résultats, et il n'en est rien.

Il est évident que les substances minérales agissent aussi par d'autres voies. L'adhérence du phosphate de chaux aux matières protéiques ; la grande solubilité des phosphates insolubles en présence de ces matières; l'impossibilité d'enlever aux cellules par l'osmose des substances qui sont en apparence solubles, nous démontrent que les matières fixes ne se trouvent pas dans les cellules à l'état libre; la plupart du temps, elles sont combinées avec les matières organiques. Ces combinaisons organo-métalliques entrent dans la synthèse des cellules vivantes, et il y a lieu d'admettre que ces combinaisons donnent naissance à des réactions spéciales, dans lesquelles les matières fixes agissent exclusivement comme intermédiaires. Cette dernière hypothèse est en concordance avec les faits; elle explique les raisons pour lesquelles, dans la vie des cellules, les quantités de substances minérales actives se trouvent en disproportion avec la masse sur laquelle elles agissent.

Le champ d'action des substances minérales serait très limité, si celles-ci formaient des combinaisons stables. Agissant, comme c'est le cas, en proportions minimes, les éléments fixes ne peuvent produire leur effet que dans des réactions purement cataleptiques, qui, en réalité, ne sont pas autre chose que des réactions complexes avec la formation de combinaisons intermédiaires, réactions dans lesquelles les corps agissants se retrouvent à la fin dans le même état qu'au commencement.

La décomposition de l'hypochlorite de calcium par certains oxydes métalliques peut s'exprimer par la formule suivante :

$$\underset{\text{Hypochlorite de calcium}}{(ClO)^2Ca} + \underset{\text{Oxyde de cobalt}}{Co^2O^3} = CaCl^2 + O^2 + Co^2O^3$$

D'après ces indications, l'oxyde de cobalt qui provoque la décomposition de l'hypochlorite est dans le même état au commencement et à la fin de la réaction, mais, en réalité il ne joue pas un rôle complètement indifférent, il se forme pendant cette réaction un oxydule de cobalt qui est immédiatement oxydé, et peut agir sur de nouvelles parties du composé oxy-chloruré.

$$(ClO)^2Ca + 2\,Co^2O^3 = CaCl^2 + 2\,O^2 + \underset{\text{Oxydule de cobalt}}{4\,CoO}$$

$$4\,CoO + 2\,O = 2\,CO^2O^3$$

Une réaction par un mécanisme analogue, se présente lorsque l'eau oxygénée est décomposée par le bichromate de potassium. Ce sel a la faculté de décomposer, peu à peu, une dose illimitée d'eau oxygénée, tout en se retrouvant à la fin de la réaction dans le même état qu'au commencement, sans altération.

Berthelot (1) explique ce phénomène par la formation d'un composé intermédiaire sans cesse détruit et régénéré, et dont la destruction et la régénération se poursuivent jusqu'au moment de la décomposition complète de toute l'eau oxygénée qui se trouve en présence du bichromate.

Berthelot, en ajoutant de l'ammoniaque à un mélange d'eau oxygénée et d'une solution de bichromate, au moment où l'oxygène se dégage, a obtenu un précipité composé d'eau oxygénée, de sesquioxyde de chrome, et de chromate d'ammoniaque. C'est la combinaison spéciale d'eau oxygénée et de sesquioxyde de chrome qui, pendant la réaction, est transformée de nouveau en acide chromique et en eau. La réaction se passe probablement d'après l'équation :

$$(H^2O^2)^n + 2\,CrO^3 = Cr^2O^3,\ 3\,H^2O^2) + 3\,H^2O + 3\,O + (H^2O^2)^n$$

$$(2\,Cr^2O^3,\ 3\,H^2O^2) = 4\,CrO^3 + 3\,H^2O$$

En chimie organique, on peut obtenir des synthèses tout à fait identiques. C'est ainsi que, dans la réaction de Friedel et Kraft, les sels métalliques favorisent, dans la série du benzol, la substitution d'un atome d'hydrogène par d'autres dérivés.

Le benzol C^6H^6, et le chlorure de méthyle CH^3Cl, n'agissent pas l'un sur l'autre dans les conditions ordinaires; mais si l'action s'opère en présence d'un sel métallique, tel que le chlorure d'aluminium, il se forme du toluol $C^6H^5CH^3$, et de l'acide chlorhydrique HCl. Le rôle du sel consiste à former une combinaison intermédiaire qui facilite la réaction :

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5Al^2Cl^5 + HCl$$

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + CH^3Cl = C^6H^5,CH^3 + Al^2Cl^6 \text{ (2).}$$

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1889.

(2) L'existence de ces composés organo-métalliques peu stables, a été mise en évidence par les travaux de Périer (Comptes-rendus de l'Académie des Sciences : 1892-1893-1894), qui est parvenu à isoler tout une série de combinaisons ayant pour formules ($R^2\ Al^2\ Cl^6$) où R représente une acétone, un éther ou un amide.

Nous verrons, dans le chapitre suivant, que certaines réactions physiologiques se produisent par un mécanisme analogue, et que les substances minérales, tout en jouant un rôle d'intermédiaire, prennent place dans ces réactions souvent suivies de concentrations moléculaires.

Comparaisons entre le role des diastases et celui de la nutrition minérale.

L'action des éléments minéraux dans l'alimentation des cellules peut être comparée à celle des diastases ; et, en réalité, l'analogie entre ces actions est très frappante. Les diastases, aussi bien que les éléments minéraux, font subir aux substances avec lesquelles elles se trouvent en contact, des modifications profondes,et cela, souvent, sans entrer dans le groupement moléculaire que l'on trouve à la fin des réactions.

Leur action, quoique très profonde, s'exerce à des températures relativement basses, et enfin le poids des produits, transformés par ces agents, se trouve très peu en concordance avec les quantités de substances actives.

Jusqu'ici,on ne possède guère de données précises sur le mécanisme de l'action des diastases et des substances minérales.

Pour ce qui concerne ces dernières, l'élément actif est la plupart du temps bien connu ; on connaît également bien les produits sur lesquels elles agissent, et les combinaisons organiques formées au moyen de leur concours ; mais, dans beaucoup de cas, on ignore les combinaisons intermédiaires organo-métalliques auxquelles elles donnent naissance.

Quant aux diastases, les produits sur lesquels la réaction se produit sont généralement connus ; on connaît également le produit résultant de cette action ; mais les corps agissants, les diastases mêmes, restent encore, à l'heure actuelle, sans formule chimique définie. Toutefois, si les détails du mécanisme sont incertains, on trouve cependant dans l'étude de leurs réactions, des caractères qui suffisent pour établir les traits généraux de ces réactions.

Tout en se ressemblant par le mode d'action, les diastases et les substances minérales sont appelées à produire des effets différents, et elles ont un rôle distinct dans la nutrition des cellules. Les études de Bungé (1) ont démontré que les sels de fer ne sont pas assimilables eux-mêmes par l'organisme, et que cet élément, indispensable à la vie, est puisé dans des combinaisons organiques où le fer entre en très faible proportion. Celles-ci seraient, d'après ce savant, exclusivement composées de nucléines ferrugineuses qui sont assimilables et propres à produire des synthèses.

Dans les plantes, le phosphore non organisé, contenu dans les corps gras des semences, se trouve à l'état de lécithine (distéarique), qui est une combinaison éthérée d'acide distéarophosphoglycérique avec la choline, celle-ci jouant le rôle d'alcool et se trouvant reliée à l'acide par l'intermédiaire de son oxhydryle alcoolique. D'après Strecker, la formule de ce corps doit être représentée par le schéma ci-après :

$$C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} O.\ C^{18}H^{35}O \\ O.\ C^{18}H^{35}O \\ O \end{array} \right. \qquad PO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OC^2H^4 \\ (CH^3)^3 \end{array} \right. \left\{ Az.OH \right.$$

La même graisse phosphorée (lécithine dipalmitique) se trouve dans l'organisme supérieur ; ce sont ces combinaisons qui fournissent le phosphore des os ; et, comme l'a démontré Maxwil (2), par une réaction inverse, les lécithines peuvent aussi se former au détriment du phosphore contenu dans les os. Dans les nucléines ferrugineuses et les lécithines, nous trouvons les éléments minéraux dans des combinaisons organiques d'une structure très complexe.

Les mêmes phénomènes s'observent pour le soufre. Ce métalloïde se retrouve dans toutes les matières albuminoïdes, et comme la synthèse de celles-ci peut se faire par une cellule vivante à l'aide d'un sel ammoniacal et d'un hydrocarbone, et comme la présence du soufre est indispensable pour cette synthèse, nous avons, dans la formation de la protéine, un nouvel exemple de l'entrée dans les cycles de réaction de substances minérales, coïncidant avec une concentration moléculaire et la formation d'une combinaison d'un poids moléculaire très élevé.

L'oxy-hémoglobine, qui se produit par la synthèse moléculaire, a un poids plus élevé que les matières albuminoïdes ; elle peut être dédoublée en hématine et matière albuminoïde.

$$C^{758}\ H^{1203}\ Az^{195}\ O^{218}\ Fe\ S^3 = \underbrace{C^{32}\ H^{32}\ Az^4\ O^4\ Fe}_{\text{Hématine}} + C^{726}\ H^{1171}\ Az^{191}\ O^{214}\ S^3$$

Dans la formation de l'oxy-hémoglobine, le poids atomique de la protéine, déjà si complexe, se concentre encore, et cela à l'aide d'une combinaison organique où le fer se trouve en faible proportion.

On connaît aussi une série de combinaisons de l'albumine avec les nucléines, les nuclé-

(1) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 1885.
(2) *American Chemical Journal*, 15, 1893.

albumines. Dans ces composés, c'est le phosphore des nucléines qui paraît provoquer la soudure des deux substances.

Le phénomène physiologique qui s'opère dans les parties vertes des plantes, peut être considéré comme le type des réactions qui conduisent des corps d'une structure simple à un degré très élevé de l'échelle de la synthèse.

Dans la composition de la chlorophylle, il ne rentre pas de substances minérales ; néanmoins, en analysant la substance verte des feuilles, on trouve à côté du principe colorant, du fer et du potassium. De nombreuses expériences ont démontré que ces éléments sont indispensables au fonctionnement régulier des feuilles, et que l'ensemble des réactions produites par la chlorophylle dépend de leur présence.

Pendant la vie des feuilles, sous l'influence solaire, le principe colorant, à l'aide des substances minérales, détermine la décomposition de l'anhydride carbonique, d'après l'équation suivante : (1)

$$CO^2 + H^2O = \underset{\text{Aldéhyde formique}}{CH^2O} + O^2$$

La formation de l'amidon, de la glucose, et de substances semblables, à l'aide de l'aldéhyde formique, est un travail manifeste de concentration moléculaire.

$$6\ CH^2O = \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Ce travail est produit à l'aide des substances minérales qui jouent évidemment, dans cette synthèse, avec les dérivés de l'acide carbonique, un rôle du même ordre que le chlorure d'aluminium avec les hydrates de carbone aromatiques dans la réaction de Friedel et Kraft.

Les réactions provoquées par les diastases présentent des caractères tout différents.

Le rôle physiologique des diastases dans le problème de l'alimentation des cellules est très considérable. Les substances nutritives, répandues dans la nature, se trouvent, la plupart du temps, dans un état non assimilable. Elles doivent subir des transformations plus ou moins profondes pour devenir aptes à l'alimentation. C'est pour ce motif que le cours de la vie physiologique des corps infiniment petits, ainsi que des êtres organisés supérieurs, est subordonné à un travail diastasique qui se produit la plupart du temps par les cellules vivantes.

Certaines bactéries, lorsqu'elles se trouvent en présence de l'amidon, secrètent de l'amylase qui transforme l'amidon en dextrine et en maltose. Ces mêmes bactéries, mises en contact avec le sucre de canne, produisent un autre ferment soluble, la sucrase, qui transforme le sucre de canne en glucose et en levulose ; si on se trouve en présence de la cellulose, certaines bactéries transformeront ce corps en glucose. Les bactéries qui se nourrissent de matières albuminoïdes ont aussi à leur disposition divers principes qui changent l'état de ces matières. Ces ferments liquéfient la gélatine ; certains d'entre eux, comme le *Micrococcus prodigiosus*, le *Bacillus pyogenus*, le *Spiryllum de Franklin*, possèdent une diastase peptonisante ; les *Tyrothrix* de Duclaux ont à leur disposition une caséase qui agit en liquéfiant la caseine coagulée qui, elle, se produit sous l'influence d'une autre diastase. La suppuration qui développe le *Bacillus pyogenus* se produit à la suite d'une diastase peptonisante, à l'aide de laquelle le ferment provoque un changement favorable des tissus pour sa nutrition. Si nous passons en revue les réactions les mieux étudiées, provoquées par les ferments solubles, nous trouvons que leur action ne s'exerce pas uniformément sur les mêmes substances ; chacun d'eux a son individualité propre ; leur travail est différent. Celui-ci peut même servir à les grouper ; suivant que les diastases agissent sur telle ou telle matière, on peut les diviser toutes en cinq groupes.

Dans le premier groupe, nous classons les diastases qui ont leur champ d'action limité sur les composés hydrocarbonés, tels que la cellulose, l'amidon, le sucre, etc. Ces diastases comprennent l'amylase, l'invertine, la glucase, la tréalase, etc.

Le second groupe comprend les diastases qui agissent sur les glucosides, telles que l'émulsine ou synaptase, l'erythrozyme, etc.

Les diastases du troisième groupe décomposent les graisses et les corps gras ; à cette classe appartient la substance active que l'on trouve dans la graine au moment de la germination.

Celles du quatrième groupe se caractérisent par ce fait, que l'une des substances, provenant des dédoublements qu'elles opèrent, est constituée par une ammoniaque.

Celles du cinquième groupe agissent sur les matières proteïques ; elles comprennent la caséase, la présure, la pepsine, la papaïne, etc. Le travail produit par les diastases du premier groupe est bien caractérisé par les réactions de l'amylase et de l'invertine.

---

(1) D'après le récent et très remarquable travail de Bach, (*Moniteur Scientifique*, Septembre 1893), le phénomène de l'assimilation de l'anhydride carbonique ne se produit pas à l'état d'anhydride CO^2, mais à l'état d'hydrate H^2CO^3, et la mise en liberté de l'oxygene est suivie par la formation d'une substance intermédiaire peu stable : (peroxyde)

$$3\ H^2CO^3 = 2\ CO^4H^2 + \underset{\text{Aldéhyde formique}}{(C + H^2O)}$$

$$2\ CO^4H^2 = 2\ CO^3H^2 + O^2$$

L'amylase, en agissant sur l'amidon, dédouble cet hydrate de carbone, et ce dédoublement est suivi d'une hydratation.

$$\underset{\text{amidon}}{(C^{12}H^{20}O^{10})^n} + H^2O = \underset{\text{dextrine}}{(C^{12}H^{20}O^{10})^n} + \underset{\text{maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}}$$

L'action de l'invertine sur le sucre de canne se passe d'une façon identique.

$$\underset{\text{sucre de canne}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{lévulose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Les diastases du second groupe, qui agissent sur les glucosides (salicine, arbutine, hélicine, amygdaline, etc.), et qui comprennent l'émulsine ou la synaptase, l'érythrozyme, la myrosine, etc., provoquent également des dédoublements dont la glucose est toujours un des facteurs ; ce dédoublement est accompagné d'une hydratation.

C'est ainsi que l'émulsine ou synaptase donne :

Avec l'arbutine, extraite des feuilles de Busserole :

$$\underset{\text{arbutine}}{C^{12}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{hydroquinon}}{C^6H^6O^2}$$

Avec l'hélicine, produit de l'oxydation de la Salicine:

$$\underset{\text{hélicine}}{C^{13}H^{16}O^7} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{hydrure de salicyle}}{C^7H^6O^2}$$

Avec la salicine, extraite de l'écorce de *Salix* ou des fleurs de *Spirea Ulmaria* :

$$\underset{\text{salicine}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{salicinine}}{C^7H^8O^2}$$

Avec la phloridzine, extraite de l'écorce des *Malus* :

$$\underset{\text{phloridzine}}{C^{15}H^{14}O^5} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{phlorétine}}{C^9H^{10}O^3}$$

Avec la daphnine, extraite du *Daphne Gnidium* :

$$\underset{\text{daphnine}}{C^{15}H^{16}O^9} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{daphnétine}}{C^9H^6O^4}$$

Avec la coniférine, extraite de l'écorce de certains conifères :

$$\underset{\text{coniférine}}{C^{16}H^{22}O^8} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{coniférylalcool}}{C^6H^3\left(\begin{matrix}O,CH^3\\OH\end{matrix}\right)C^3H^4,OH}$$

Avec l'esculine de l'Esculus Hippocastanum, que certains auteurs considèrent comme isomère de la daphnine, on obtient du glucose et de l'esculétine, isomère de la daphnitine :

$$\underset{\text{esculine}}{C^{15}H^{16}O^9} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{esculitine}}{C^9H^6O^4}$$

D'après d'autres, la réaction se passerait suivant :

$$\underset{\text{esculine}}{C^{21}H^{24}O^{13}} + 3\,H^2O = \underset{\text{glucose}}{2\,(C^6H^{12}O^6)} + \underset{\text{esculétine}}{C^9H^6O^4}$$

Avec les glucosides complexes, tels que le glucoside benzylalcyanhydrique ou amygdaline, on a une réaction analogue :

$$\underset{\text{amygdaline}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + 2\,H^2O = \underset{\text{glucose}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{benzaldéhyde essence d'amandes amères}}{C^6H^5,CHO} + \underset{\text{acide cyanhydrique}}{HCAz}$$

L'érythrozyme que l'on trouve dans la racine de garance (*Rubia tinctorum*) et dans l'écorce du *Morinda citrifolia*, (*Al'root des Indiens*) agit également en dédoublant les glucosides avec hydratation.

L'acide rubérythrique de la garance, que Rochleder considère comme identique avec la morindine, mais à laquelle Anderson, Stoker et d'autres attribuent la formule de l'acide rubérythrique, combiné avec un atome d'eau, se dédouble en glucose et alizarine :

$$\underset{\text{acide rubérythrique}}{C^{26}H^{28}O^{14}} + 2\,H^2O = \underset{\text{glucose}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{alizarine}}{C^{14}H^8O^4}$$

La morindine ($C^{26}H^{28}O^{14} + H^2O$) ou $C^{26}H^{30}O^{15}$

se dédouble en glucose et morindone, identique avec l'alizarine

$$\underset{\text{morindine}}{C^{26}H^{30}O^{15}} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{morindone}}{C^{14}H^8O^4}$$

De même, la myrosine, diastase de la graine de moutarde, dédouble le myronate de potassium en glucose, sulfocyanate d'allyle ou essence de moutarde, et bisulfate de potassium.

$$\underset{\text{myronate de potassium}}{C^{10}H^{18}KAzS^2O^{10}} = \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{sulfocyanate d'allyle}}{C^3H^4,CAzHS)} + \underset{\text{bisulfate de potassium}}{SHKO^4}$$

Dans cette réaction, qui ne se passe qu'en présence de l'eau, cet élément semble ne pas

intervenir, comme c'est le cas pour les autres diastases, comme eau d'hydratation. Il n'y a qu'un simple dédoublement du myronate de potassium. Mais comme l'acide myronique libre n'a pas été jusqu'ici bien étudié, et qu'on ne connaît que le sel, il est probable qu'on doive attribuer à cet acide la formule $C^{10}H^{16}KAzS^2O^9 + H^2O$; dans ce cas, H^2O serait de l'eau de cristallisation, et non de l'eau de constitution (1).

On peut du reste, remplacer dans le dédoublement du myronate de potassium, la myrosine, par un agent métallique réducteur, tel que le nitrate d'argent. Dans ce cas, il se forme également du glucose et un composé argentique, qui se dédouble immédiatement en sulfocyanate d'allyle et en sulfate d'argent, de sorte que, finalement, les produits de dédoublement sont identiques à ceux de l'action de la myrosine sur le myronate de potassium, sauf que l'argent remplace le potassium dans la combinaison sulfurique, et que l'acide nitrique provenant du nitrate d'argent se combine en partie au potassium, et se conserve en partie à l'état libre.

$$\underset{\text{myronate de potassium}}{C^{10}H^{18}KAzS^2O^{10}} + \underset{\text{nitrate d'argent}}{2\,AzO^3Ag} = \underset{\text{composé argentique}}{C^4H^5Ag^2S^2O^4} + \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{nitrate de potassium}}{AzKO^3}$$

$$+ \underset{\text{acide azotique}}{AzHO^3} + \underset{\text{composé argentique}}{C^4H^5AzAg^2S^2O^4} = \underset{\text{sulfocyanate d'allyle}}{C^4H^5AzS} + \underset{\text{sulfate d'argent}}{SO^4Ag}$$

Les diastases qui dédoublent les matières grasses n'ont pas encore été isolées à l'état de pureté complète ; mais divers auteurs, et entre autres Sigmund (2), ont constaté dans les semences de certaines plantes en germination, la formation de glycérine, d'acide gras, ainsi que d'un principe soluble qui provoque cette action.

La décomposition de la trioléine se fait d'après cette équation :

$$\underset{\text{trioléine}}{\left.\begin{matrix} CH^2O.\ C^{18}H^{33}O \\ CHO.\ C^{18}H^{33}O \\ CH^2O.\ C^{18}H^{33}O \end{matrix}\right\}} + 3\ H^2O = \underset{\text{glycérine}}{\left\{\begin{matrix} CH^2.OH \\ CH.OH \\ CH^2.OH \end{matrix}\right.} + \underset{\text{acide oléïque}}{3\ C^{18}H^{34}O^2}$$

Les diastases que nous venons de citer agissent sur des corps appartenant à des groupes différents, mais leur mécanisme est toujours le même ; en effet, nous voyons qu'elles provoquent toujours un dédoublement moléculaire suivi d'une hydratation Cette analogie d'action explique ainsi le fait démontré par Sigmund, que les diastases agissant sur les corps gras, exercent également leur action sur les glucosides.

Comme nous l'avons déjà dit, tout dédoublement provoqué par une diastase du quatrième groupe amène une production d'un composé ammoniacal.

Ainsi la diastase, secrétée par la *Torulacée* qui se rencontre dans l'urine après un certain temps d'exposition à l'air, dédouble l'urée en ammoniaque et en anhydride carbonique qui, en présence de l'eau,se combinent et forment du carbonate d'ammonium.

$$CO \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + H^2O = 2\ AzH^3 + CO^2$$

$$2\ AzH^3 + CO^2 + H^2O = 2\ AzH^4CO^3$$

Elle opère un dédoublement analogue de l'acide hippurique. Cet acide se transforme en acide benzoïque et en glycolamine.

$$\underset{\text{acide hippurique}}{C^6H^5.COAzHCH^2CO^2H} + H^2O = \underset{\text{acide benzoïque}}{C^6H^5CO^2H} + \underset{\text{glycolamine}}{AzH^2CH^2CO^2H}$$

Dans l'action des diastases sur les matières protéiques, les réactions sont plus difficiles à suivre que dans celle des autres ferments solubles.

Nos connaissances sur les matières albuminoïdes nous montrent que l'on se trouve, pour ce qui les concerne, en présence d'un grand édifice moléculaire d'une instabilité relative, et que, sous l'influence de certains réactifs, ces corps, de même que la molécule d'amidon, peuvent donner naissance a des polymères, ainsi qu'à toute une série de produits d'hydratation. Schützenberger, en étudiant les produits de dédoublement de l'albumine, par l'action de la baryte, est arrivé pour les substances albuminoïdes à la formule suivante :

$$C^{240}H^{392}Az^{65}O^{75}S^3 = \text{Poids moléculaire } 5478$$

Hernack, en étudiant les composés du cuivre des différentes matières albuminoïdes, admet pour l'albumine d'œuf (2) un poids moléculaire de 4618.

L'analyse des matières albuminoïdes de la classe des globulines, ainsi que des combinaisons barytiques, magnésiques et sodiques de ces corps, a donné à Drechsel et Gruber (3), deux produits d'un poids moléculaire sensiblement double l'un de l'autre, 2817 et 1496.

(1) Dans le dictionnaire de Chimie de Wurtz, à l'article *Fermentations*, p.142, la myrosine est représentée par la formule $C^{10}H^{16}KAz^2S^2O^9$. (2) *Monatschrift für Chemie*, 1890-1892. (3) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, 75, p. 198. (4) *Zeitschrift für physiolog. Chemie*, 1879.

Sabaneyew (1) a trouvé pour la deuto-albuminose, en poids moléculaires, le chiffre 3200, pour la proto-albuminose 2643; pour la peptone, le poids moléculaire serait de 400.

Ces données, ainsi que le fait que la peptonisation des matières albuminoïdes se produit aussi à l'aide des acides minéraux en l'absence de la diastase, tendent à prouver que dans le phénomène de la peptonisation, on se trouve en présence d'un phénomène de dédoublement suivi d'hydratation; et que les produits obtenus par la caséase, présure et autres diastases analogues, constituent les différents degrés de polymérisation.

Les sels minéraux et les diastases agissent sous deux différentes directions qui se complètent; les premiers sont appelés à condenser les molécules, et à produire des combinaisons complexes; les diastases, au contraire, désagrègent les molécules, et conduisent à la destruction ; leur rôle dans la nutrition se borne à préparer les milieux, et à les rendre assimilables ou diffusibles.

On pourrait admettre que ces deux actions doivent s'établir l'une après l'autre, et qu'après l'action des diastases entre en jeu celle des substances minérales ; mais ici, comme dans toutes les actions physiologiques, le travail se produit rarement dans une direction unique. La réaction principale est toujours accompagnée de phénomènes secondaires; c'est ainsi qu'en étudiant l'action chimique des diastases, nous avons pu constater que le pouvoir saccharifiant des glucases, amylases, et des diastases orizées, dépend de la richesse en éléments minéraux, des milieux dans lesquels se produit la réaction, et que quelques milligrammes de phosphate ammonique ou de chlorure d'aluminium peuvent produire dans des conditions determinées, une augmentation du pouvoir diastasique dans la proportion de 1 : 80.

Il y a tout lieu d'admettre que les diastases agissent elles-mêmes sur les combinaisons organo-métalliques et que l hydratation des molécules d'amidon ne se produit pas directement par l'action de la diastase sur les substances organiques, mais sur une combinaison de ces dernières avec un composé minéral. Cette hypothèse est d autant plus admissible que les substances minérales n'agissent pas sur toutes les dextrines indifféremment, et que ce sont seulement les dextrines qui se rapprochent le plus de l'amidon qui sont sensibles à ces réactifs.

En passant en revue les réactions chimiques produites par les ferments, on constate une grande analogie entre le mode de travail des bactéries et des diastases. On connait toute une série de ferments figurés qui donnent comme réaction principale une dislocation des principes immédiats organiques, et qui font utiliser par l'activité vitale la force qui est fournie par cette transformation chimique.

Cependant, si le dédoublement moléculaire peut se faire indistinctement par les ferments figurés ou non, les phénomènes d'hydratation nous paraissent être une propriété exclusive des diastases.

La transformation du glucose en acide lactique ou en acide butyrique, doit être envisagée comme un dédoublement suivi d'un nouveau groupement moléculaire.

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3 \text{ (acide lactique)}$$
$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 4H + C^4H^8O^2 \text{ (acide butyrique).}$$

Il est vrai que les ferments lactiques et butyriques produisent avec la dextrine les mêmes acides, mais l'hydratation qu'on observe, dans ce cas, n'est pas produite directement par le ferment lui-même; elle est due à une diastase secrétée,et dont la présence dans le liquide peut être démontrée.

Le même phénomène peut s'observer avec les levures de bière ; la fermentation du sucre de canne est suivie d'une hydratation produite, non pas par les cellules du ferment, mais par l'invertine que celles-ci secrètent. La propriété de certaines races de levures de fermenter la dextrine, doit être attribuée à leur faculté de produire des diastases spéciales.

C'est dans les phénomènes de cet ordre que les substances, agissant défavorablement sur les diastases, peuvent acquérir des propriétés antiseptiques.

Dans la suite, nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet.

(*A suivre*).

---

(1) *Journal de la Soc. phys. Chim. de St-Pétersbourg*, 1893.

SUR L'EXISTENCE DE L'EAU OXYGÉNÉE DANS LES PLANTES VERTES

Par **M. A. Bach**

La question de savoir si l'eau oxygénée existe ou n'existe pas dans les plantes vertes, a été beaucoup débattue dans ces dernières années, mais, jusqu'à présent, elle n'a pas encore reçu de solution satisfaisante. Les derniers travaux relatifs à cette question sont ceux de MM. Wurster et Bokorny qui cherchent à la résoudre, l'un par l'affirmative, l'autre par la négative.

Ayant constaté qu'un papier trempé dans une solution aqueuse ou acétique de tétraméthylparaphénylènediamine, se colore par la plus légère trace d'acide azoteux et d'eau oxygénée, M. Wurster (1) s'est appliqué à rechercher cette dernière substance dans les liquides d'origine animale et végétale. Il en a trouvé un peu partout, et notamment dans la sève des feuilles vertes. Comme le réactif de Griess n'accusait pas la présence d'acide azoteux dans les liquides examinés par M. Wurster, ce chimiste croit pouvoir affirmer avec certitude que l'eau oxygénée existe dans les plantes.

M. Bokorny (2) est d'un avis opposé. Tout d'abord, il conteste la valeur du réactif de Wurster, ayant trouvé que l'eau pure, agitée à l'air, suffit déjà pour provoquer la coloration que M. Wurster considère comme caractéristique de l'eau oxygénée. Ensuite, ses expériences personnelles lui auraient donné un résultat parfaitement négatif en ce qui concerne la présence de l'eau oxygénée dans les plantes vertes. Les deux expériences qui lui semblent décisives sont celles-ci : 1° Des filaments de *Spirogyra* cultivées dans une solution nutritive et contenant de l'amidon, n'ont pas donné de coloration bleue par l'iodure de potassium ; et 2° Des feuilles vertes ont été soumises à la dialyse, le liquide dialysé n'a pas accusé trace d'eau oxygénée (probablement par l'iodure de potassium-amidon ; l'auteur ne dit pas quel est le réactif dont il s'est servi.) Nous verrons plus loin quelle est la valeur de ces arguments.

Dans un récent travail (3), j'ai donné sur le mécanisme chimique de la réduction de l'acide carbonique dans les plantes vertes, une nouvelle hypothèse suivant laquelle trois molécules d'acide carbonique hydraté CO^3H^2 entrent en réaction pour fournir une molécule d'aldéhyde formique et deux molécules d'acide percarbonique CO^4H^2. Ce dernier se décompose à son tour en anhydride carbonique, eau et oxygène, en formant de l'eau oxygénée comme produit intermédiaire. Par des expériences précises *in vitro*, j'ai effectivement démontré que, sous l'influence de la radiation solaire, l'acide carbonique se dédouble en aldéhyde formique et en un corps oxydant dont l'action est analogue à celle de l'eau oxygénée.

En face de ces résultats, il était intéressant de déterminer si les plantes renferment effectivement de l'eau oxygénée au moment de l'assimilation. Au mois de mai dernier, j'ai entrepris une série de recherches sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes vertes, espérant d'une part, trancher la controverse par des expériences décisives, et d'autre part, apporter à l'appui de mon hypothèse une preuve d'ordre physiologique.

Avant tout, j'ai cherché à me rendre compte jusqu'à quel point les réactifs généralement employés pour la recherche de l'eau oxygénée, peuvent être utilisés pour la recherche de cette substance dans les plantes. Ce sont les résultats de cette étude que je me propose de publier dans la présente note.

Les principaux réactifs de l'eau oxygénée sont au nombre de six :

I. — Tétraméthylparaphénylènediamine (réactif de Wurster.)
II. — Teinture de gayac en présence de diastase.
III. — Iodure de potassium-amidon en présence de sulfate ferreux.
IV. — Bi-oxyde de titane en solution sulfurique.
V. — Acétate d'urane en solution aqueuse à 1 0/0.
VI. — Bichromate de potasse-éther.

I. — Tétraméthylparaphénylènediamine.

C'est par ce réactif que M. Wurster croit avoir démontré la présence d'eau oxygénée dans les plantes. Mais l'auteur reconnaît lui même que la sensibilité de ce réactif est telle, que le papier à la tétraméthylparaphénylènediamine (papier-tétra) se colore déjà par le chlorure de calcium et par la glycérine, par suite de l'absorption de l'oxygène par ces substances.

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, 1888, p. 1525.
(2) *Ibid.*, 1888, p. 1848.
(3) *Moniteur Scientifique*, Septembre 1893, p. 669.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, M. Bokorny affirme que l'eau pure agitée à l'air suffit pour provoquer la coloration du réactif. Cette sensibilité dépasse certainement le but, et il est évident que les résultats obtenus au moyen de ce réactif seront à juste titre contestés et contestables. (1)

II. — Teinture de gayac en présence de diastase.

La teinture de gayac ne se colore en bleu par l'eau oxygénée, qu'en présence de diastase ou d'un extrait de malt; l'acide azoteux la colore, même en l'absence de diastase, et c'est par cette propriété que se distinguent ces deux formes d'oxygène actif. Etant donné que les feuilles renferment toujours différentes sortes de diastase, les indications de ce réactif, de même que celles du « papier-tétra », ne peuvent être interprétées dans le sens de l'existence d'eau oxygénée, que dans le cas où l'absence d'acide azoteux a été valablement démontrée. Mais, abstraction faite de cet inconvénient, les résultats fournis par ce réactif ne peuvent être accueillis sans réserve, en raison de sa sensibilité exagérée, et de sa préparation plus que délicate, et par conséquent, grosse d'erreurs. C'est ainsi, par exemple, que ce réactif peut donner la coloration caractéristique avec de l'eau pure agitée à l'air : 1° lorsque la résine employée pour préparer la teinture n'a pas été prélevée à l'intérieur d'un gros morceau ; 2° lorsque l'alcool employé pour la dissoudre a subi l'action de la lumière ; 3° lorsqu'on opère en présence d'une trace d'ammoniaque ou d'un autre alcali, etc.

Pour avoir des résultats indiscutables et faciles à vérifier, j'ai également écarté ce réactif, d'autant plus que l'influence que peuvent exercer sur lui les différentes substances contenues dans les plantes, est totalement inconnue.

III. — Iodure de potassium-amidon en présence de sulfate ferreux.

En l'absence constatée d'acide azoteux, la coloration bleue provoquée dans ce réactif par la sève ou l'extrait aqueux de feuilles, pourrait être considérée comme une preuve décisive en faveur de l'existence de l'eau oxygénée. Malheureusement, comme je m'en suis assuré par une série d'expériences, c'est précisément en présence de substances contenues dans les feuilles que ce réactif perd toute sa valeur pour la recherche de l'eau oxygénée.

Ayant constaté qu'un extrait de feuilles-préparé comme il sera décrit plus loin — donnait les réactions caractéristiques de l'eau oxygénée avec le bioxyde de titane et l'acétate d'urane, j'ai voulu vérifier, par l'iodure de potassium-amidon, la présence de l'eau oxygénée. A mon grand étonnement, ce réactif n'a pas donné trace de coloration bleue. En cherchant à expliquer ce fait (à ce moment, je croyais que les réactions mentionnées plus haut étaient réellement dues à l'eau oxygénée, ce qui n'était pas le cas), j'ai pensé que peut être l'extrait de feuilles renfermait des corps non saturés qui absorbaient l'iode mis en liberté, et empêchaient ainsi la coloration bleue de se produire Pour vérifier cette supposition, j'ai fait l'expérience suivante :

A 5 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium-amidon additionnée d'une trace de sulfate ferreux, j'ai ajouté, au moyen d'une burette, une solution très étendue d'eau oxygénée, et j'ai noté le nombre de dixièmes de centimètre cube nécessaires pour provoquer la coloration. Ensuite, j'ai pris 5 centimètres cubes de réactif, j'y ai ajouté 5 centimètres cubes de l'extrait de feuilles (quantité qui m'a donné les réactions avec le bioxyde de titane et l'acétate d'urane), et j'ai de nouveau déterminé la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour obtenir un commencement de coloration. Voici les résultats obtenus :

				5 c.c. de réactif	ont exigé	0 c.c. 7	de la solution	d'eau oxygénée.
5 c.c. d'extrait	de	feuilles	+	5 c.c.	— —	56 c.c. 8	—	—
0 c.c. 1	—	—	+	5 c.c.	— —	1 c.c. 2	—	—
0 c.c. 2	—	—	+	5 c.c.	— —	2 c.c. 3	—	—
0 c.c. 3	—	—	+	5 c.c.	— —	3 c.c. 5	—	—
0 c.c. 4	—	—	+	5 c.c.	— —	4 c.c. 8	—	—

Avec un autre extrait, obtenu par une macération plus prolongée des feuilles, les résultats ont été encore plus marqués :

				5 c.c. de réactif	ont exigé	0 c.c. 7	de la solution	d'eau oxygénée.
5 c.c. d'extrait	de	feuilles	+	5 c.c.	— —	73 c.c. 5	—	—
0 c.c. 1	—	—	+	5 c.c.	— —	1 c.c. 4	—	—
0 c.c. 2	—	—	+	5 c.c.	— —	2 c.c. 9	—	—
0 c.c. 5	—	—	+	5 c.c.	— —	7 c.c. 2	—	—

Ainsi, par le fait de l'addition de l'extrait de feuilles, la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour provoquer la coloration de l'amidon est montée de 0 cc. 7 à 56 c.c. 8 dans un cas,

(1) En raison du peu d'accessibilité de la tétraméthylparaphénylènediamine vendue 95 francs les *dix* grammes !, je n'ai pas fait d'expériences avec ce réactif. Mais les raisons énumérées dans le texte, étaient, à mon avis, suffisantes pour l'écarter.

et à 73 c.c. 5 dans l'autre, c'est-à-dire que le réactif est devenu à peu près 100 fois moins sensible. De plus, dans le réactif coloré en bleu par l'addition de la quantité nécessaire d'eau oxygénée, la coloration disparaît rapidement, lorsqu'on y ajoute de l'extrait de feuilles. Ces faits montrent que, pour la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes, la valeur du réactif iodure de potassium-amidon est tout à fait nulle. Ils montrent aussi que les objections soulevées par M. Bokorny (sur la foi des résultats obtenus par ce réactif) contre la présence de l'eau oxygénée dans les plantes, sont dénuées de tout fondement.

IV. — Bi-oxyde de titane en solution sulfurique.

Tous les expérimentateurs s'accordent à reconnaître que le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique, est le réactif le plus sûr de l'eau oxygénée, en même temps qu'il possède un haut degré de sensibilité. Il ne se colore pas par l'acide azoteux, est insensible à l'action de la lumière, et peut être conservé presque indéfiniment sans s'altérer. C'est à l'aide de ce réactif que je me suis proposé de constater la présence ou l'absence de l'eau oxygénée dans les plantes vertes, ne voyant dans les autres réactifs qu'un moyen auxiliaire pour vérifier les résultats obtenus.

Ayant trouvé, dans une expérience préliminaire, que la solution titanique donnait la coloration caractéristique de l'eau oxygénée avec la sève et l'extrait aqueux de feuilles vertes, cueillies au milieu de la journée, j'ai décidé de soumettre ce fait à une étude méthodique.

En ce qui concerne la préparation du réactif, j'ai adopté la méthode suivante :

10 grammes de bioxyde de titane sont traités par 200 c.c. d'acide sulfurique pur et concentré, le mélange est additionné de 800 centimètres cubes d'eau, et abandonné à lui-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, la solution claire et incolore est décantée. Si elle tient encore en suspension des particules de bioxyde de titane, on la filtre sur de la laine de verre ou sur de l'amiante.

Pour doser quantitativement, au moyen de ce réactif, l'eau oxygénée extraite des feuilles, j'ai préparé une série d'essais-types renfermant chacun, pour 5 centimètres cubes de la solution titanique, 5 centimètres cubes d'une solution d eau oxygénée dont la teneur en H^2O^2, différente dans chaque cas, était exactement connue. Mon échelle colorimétrique allait de 0 gr. 00004 à 0 gr. 00096 H^2O^2 par 5 centimètres cubes, soit de 0 gr. 008 à 0 gr. 192 H^2O^2 par litre, et me permettait de doser rapidement et assez exactement ce que je croyais être la teneur en eau oxygénée des feuilles.

Dans son travail sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes, M. Wurster affirme que cette substance se décompose rapidement, dès qu'elle arrive au contact de la chlorophylle, c'est-à-dire lorsqu'on broie les feuilles. C'est pour cette raison que j'ai cherché à extraire l'eau oxygénée des feuilles, non par pression, mais par macération. A cet effet, j'employais dans chaque expérience, pour 350 centimètres carrés (découpés au moyen d'un rectangle de 4 centimètres × 3 centimètres 5) de feuilles, 50 centimètres cubes d une solution à 10 0/0 de glycérine, additionnée de 0,1 °/₀ d'acide sulfurique. L'acide sulfurique a été ajouté pour détruire l'alcalinité du milieu qui détermine la décomposition rapide de l'eau oxygénée ; quant à la glycérine (1), je l'ai employée, parce qu'elle favorise considérablement la conservation de ce corps. L'expérience suivante montre l'influence de l'acide sulfurique et de la glycérine, dans l'extraction de l'eau oxygénée, ou d'une substance qui donne avec la solution titanique la même coloration que l'eau oxygénée.

J'ai cueilli à 1 heure du soir, par un temps clair, 100 feuilles de cerisier, et j'y ai découpé 100 rectangles de 14 centimètres carrés chacun. Les 100 rectangles ont été partagés en quatre lots, dont chacun a été placé dans une tasse de 150 centimètres cubes de capacité couverte d'une soucoupe. Le lot I a reçu 50 centimètres cubes d'eau pure le lot II, 50 centimètres cubes d'eau acidulée par 0, 1 °/₀ d'acide sulfurique, le lot III, 50 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0 de glycérine, et enfin le lot IV, 50 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0 de glycérine additionnée de 0,1 °/₀ d'acide sulfurique.

Toutes les tasses, bien couvertes, ont été gardées dans une chambre obscure.

De temps à autre, je prélevais sur chaque solution 5 centimètres cubes que je versais dans un tube à essai étroit contenant 5 centimètres cubes de la solution titanique. En comparant la coloration obtenue dans chaque cas avec celle des essais-types, il était facile de déterminer la quantité d'eau oxygénée extraite, et de suivre la marche de l'extraction elle-même.

---

(1) A New-York, j'ai eu l'occasion d'examiner un produit qui circule dans le commerce sous le nom fantaisiste de « glycozone », et qui n'est autre chose qu'une solution d'eau oxygénée additionnée de glycérine. C'est un produit très stable et qui est largement employé comme antiseptique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	LOT I — [EAU PURE] — H^2O^2 trouvée — Milligrammes	LOT II — [EAU ACIDULÉE] — H^2O^2 trouvée — Milligrammes	LOT III — [SOLUTION GLYCÉRIQUE] — H^2O^2 trouvée — Milligrammes	LOT IV — [SOLUTION GLYCÉRIQUE ACIDULÉE] — H^2O^2 trouvée — Milligrammes
Au début.............	0	0	0	0
Après 2 heures.........	Trace douteuse	Trace	Trace	0,04
Après 6 heures.........	Trace	0,06	0,04	0,24
Après 12 heures........	0,04	0,09	0,06	0,36
Après 24 heures........	0,04	0,09	0,06	0,36

On voit que la puissance d'extraction de la solution glycérique acidulée est 9 fois plus grande que celle de l'eau pure, 4 fois plus grande que celle de l'eau acidulée, et 6 fois plus grande que celle de la solution glycérique.

M'apercevant que l'extrait IV renfermait, au bout de 12 heures, une quantité d'eau oxygénée qui rentrait dans la limite de sensibilité de l'acétate d'urane, j'en ai traité 5 centimètres cubes par 5 centimètres cubes d'une solution à 1 0/0 de ce sel. Le mélange a pris une coloration brune, tout en restant limpide Mais au bout d'un certain temps, il s'est troublé, et par l'addition d'acide acétique, la coloration brune a disparu, et le liquide présentait le trouble caractéristique jaune-verdâtre que l'on obtient, en ajoutant une trace d'eau oxygénée à une solution d'acétate d'urane.

J'avais donc tout lieu de croire que je me trouvais effectivement en présence d'eau oxygénée extraite des feuilles.

J'ai fait un certain nombre d'expériences avec différentes plantes vertes, et toujours j'ai trouvé, par la méthode que je viens de décrire, de 0 gr. 00004 à 0 gr. 00036 d'eau oxygénée par 5 centimètres cubes d'extrait glycérique (de 350 centimetres carrés de feuilles). Mais, en opérant sur des feuilles de noyer, j'ai constaté une extraction tellement rapide et considérable d'eau oxygénée, que je me suis demandé si les feuilles vertes ne renferment pas quelque substance qui donne avec l'acide titanique la même réaction que l'eau oxygénée. Sachant que les feuilles de noyer contiennent des quantités considérables de tannin, c'est à cette dernière substance que j'ai pensé en premier lieu. Effectivement, en ajoutant 5 centimètres cubes d'une solution de tannin à 5 centimètres cubes de la solution titanique, j'ai obtenu, à mon grand désappointement, une coloration jaune brune. En variant la concentration de la solution de tannin, j'ai préparé, avec la solution titanique, une série d'essais absolument identiques aux essais-types obtenus par l'addition d'eau oxygénee à la même solution. J'ai traité les extraits de feuilles par une solution étendue d'un sel ferrique, et je n'ai pas eu de peine à constater qu'ils renfermaient tous des quantités plus ou moins grandes de tannin.

Il résulte de ces faits que la coloration provoquée dans la solution titanique par les extraits de feuilles pouvait tout aussi bien être due à la présence du tannin qu'à celle de l'eau oxygénée. Cependant, la réaction que, dans quelques cas, j'ai obtenue dans les extraits de feuilles par l'acétate d'urane, pouvait laisser supposer que ces extraits renfermaient peut-être de l'eau oxygénée à côté du tannin. Mais, comme nous le verrons tout à l'heure, cette réaction est trop peu sûre pour qu'on puisse en tirer des conclusions incontestables.

V. — Acétate d'urane en solution aqueuse a 1 pour cent.

Lorsqu'à une solution à 1 0/0 d'acétate d'urane on ajoute une très petite quantité d'eau oxygénée, il se produit un trouble jaune-verdâtre qui ne disparaît pas par l'addition d'acide acétique, et qui peu à peu se dépose sous forme d'un précipité amorphe. Si l'on a affaire à une très légère trace d'eau oxygénée, le trouble ne se produit qu'au bout de 24 heures. M. Hartley, qui a le premier indiqué cette réaction, conseille d'ajouter à la solution d'acétate d'urane quelques gouttes d'alcool pour rendre le réactif plus sensible.

En employant ce réactif pour la recherche de l'eau oxygénée dans les extraits de feuilles, j'ai obtenu, dans quelques cas (en faisant macérer beaucoup de feuilles dans une quantité aussi petite que possible d'eau légèrement acidulée), le trouble que M. Hartley considère comme caractéristique. Le réactif s'est d abord coloré en brun-rougeâtre, tout en restant lim-

pide. Mais, au bout d'un certain temps, le mélange s'est troublé, et, par l'addition d'acide acétique, la coloration brun-rougeâtre a disparu, en laissant un léger trouble jaune-verdâtre. Or, j'ai obtenu un résultat absolument identique, en traitant l'acétate d'urane par une solution de tannin, et ajoutant ensuite de l'acide acétique. Le résultat devient encore plus accentué, si l'on ajoute au liquide quelques gouttes d'alcool.

L'acétate d urane se trouble également par l'addition d'une petite quantité d'albumine, et le trouble ne disparaît qu'incomplètement par l'action de l'acide acétique.

En thèse générale, pour la recherche qualitative de traces minimes d'une substance, il n'y a que les réactions colorées qui puissent rendre service. Toutes les autres sont tout au plus bonnes pour contrôler les résultats fournis par celles-ci, surtout si on a affaire à des mélanges aussi complexes que la sève des feuilles. Pour toutes ces raisons, l'acétate d'urane n'a presque aucune valeur pour la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes.

VI. — Bichromate de potasse-ether.

Ce réactif est trop peu sensible pour pouvoir être employé utilement dans la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes. Sa sensibilité atteint à peine 1 pour 8000. Or, quelle que soit l'origine de l'eau oxygénée dans les plantes, on ne peut raisonnablement s'attendre à en trouver des quantités aussi considérables dans la sève ou l'extrait des feuilles. Au surplus, j'ai constaté par une expérience directe que, déjà peu sensible par lui-même, il le devient encore beaucoup moins en présence d'un extrait de feuilles, ou d'une solution de tannin. Dans les deux cas, le tannin semble absorber l'oxygène de l'eau oxygénée, et empêcher la coloration bleue de l'éther de se produire.

Conclusions.

En ce qui concerne la présence et la recherche de l'eau oxygénée dans les plantes, les faits exposés dans ce travail comportent les conclusions suivantes :

I. — La tétraméthylparaphénylènediamine est douée d'une sensibilité trop exagérée (elle se colore par le chlorure de calcium et la glycérine par suite de l'absorption d'oxygène par ses substances, et même par l'eau agitée à l'air) pour que les résultats qu'elle fournit puissent être considérés comme sûrs et concluants.

II. La teinture de gayac-diastase présente les mêmes inconvénients que le précédent réactif.

III. L'iodure de potassium-amidon-sulfate ferreux perd énormément de sa sensibilité en présence de la sève ou d'un extrait de feuilles, par suite de l'absorption de l'iode par les substances non saturées que celles-ci renferment. Le réactif, bleui par une trace d'eau oxygénée, se décolore par l'addition d un extrait aqueux de feuilles.

IV. Le bioxyde de titane en solution sulfurique donne, avec une solution de tannin, absolument la même réaction qu'avec l'eau oxygénée.

Dans tous les extraits de feuilles que j'ai préparés, j'ai toujours pu constater la présence du tannin.

V. L'acétate d'urane donne avec le tannin et l'albumine (après addition d'acide acétique) le même trouble qu'une trace d'eau oxygénée.

VI. Le bichromate de potasse-éther, peu sensible par lui-même, le devient encore moins en présence d'un extrait de feuilles ou d'une solution de tannin.

Conclusion générale.

VII. Aucun des réactifs usuels de l'eau oxygénée ne peut donner de résultats sûrs et incontestables dans la recherche de cette substance dans les plantes.

Le 3 juillet 1894. Blonay, *par Vevey (Suisse).*

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin**

Depuis notre dernière Revue (1) nous avons reçu de nombreux échantillons de matières colorantes nouvelles, introduites ces mois derniers dans le commerce, qui ce prouve surabondamment le développement toujours croissant de l'industrie des couleurs artificielles, d'autant mieux qu'il faut tenir compte du fait que nous ne rendons compte que des échantillons qui nous sont obligeamment envoyés par quelques maisons seulement.

L'*Actien-Gesellschaft fur Anilin-Fabrikation* nous a remis des échantillons des nouveaux produits suivants : Bleu Chicago 6B, 4R et 2R, Gris neutre G, Azo-orseille R. Noir columbia 2B.

Le *Bleu Chicago* 6B constitue une nouvelle matière colorante bleue, teignant directement le coton sur lequel elle fournit une nuance verdâtre et très pure. Les teintures sur coton sont solides aux alcalis et aux acides, elles ne dégorgent pas, et ne changent pas à la chaleur.

On teint le coton en bain neutre ou légèrement alcalin au bouillon, avec addition de 10 à 20 grammes de sel de Glauber cristallisé, et de 1.5 à 2 grammes de savon par litre d'eau ; les bains sont entièrement épuisés.

En traitant les teintures de Bleu Chicago 6B avec environ 3 0/0 de sulfate de cuivre, du poids de l'étoffe, sur bain neuf à 70-80°, on obtient des nuances très vives, d'une grande solidité à la lumière ; on sait que dans ces conditions beaucoup, d'autres matières colorantes bleues virent au bleu rougeâtre.

On teint de la même manière le lin, la ramie, le jute, etc.

Le Bleu Chicago 6B se fixe sur laine en bain neutre, avec addition de 20 à 30 grammes de sel de Glauber par litre d'eau, pour donner une nuance bleue solide au lavage, au foulon, aux acides, au soufrage et au frottement.

Sur mi-laine, on teint en bain légèrement alcalin (au borax ou à la soude), en ajoutant une petite quantité d'un bleu alcalin ; on avive après teinture, de préférence à l'acide acétique.

Ce bleu est spécialement intéressant pour la teinture des étoffes mi-soie, car en bain alcalin, il laisse la soie complètement blanche, et ne la teint légèrement que dans des bains très concentrés.

On peut ainsi obtenir des effets changeants variés, en teignant ensuite la soie avec d'autres couleurs.

Les marques 4R et 2R, qui forment le complément des Bleus Chicago brevetés par l'*Actien-Gesellschaft*, s'emploient de la même manière pour la teinture du coton et de la laine.

Avec environ 3 0/0 de bleu Chicago 2R, on obtient un beau bleu-marine foncé tandis que la marque 4R fournit des nuances sensiblement plus rougeâtres.

On teint les tissus mi-soie au bouillon dans un bain neutre ou légèrement alcalin, et avec ces marques, la nuance de la soie et celle du coton sont sensiblement pareilles.

Les *Bleus Columbia G et R* s'emploient de la même manière, et fournissent des nuances analogues.

Le *Gris neutre G* de la même maison, est aussi une couleur substantive, qui fournit sur laine et coton une belle nuance gris pur, d'une grande solidité à la lumière ; exposées longtemps à l'air et à la lumière, les teintures au Gris neutre G ne se fânent que fort peu, et ne prennent jamais une teinte rougeâtre ou bleuâtre; le ton gris persiste.

On teint le coton avec le gris neutre, de la même manière qu'avec les autres couleurs substantives ; pour la laine et les autres fibres animales, il faut veiller avec soin à ce que le bain ne contienne pas d'alcali libre, qui provoquerait un changement de la nuance grise en jaune sale ; il vaut mieux que le bain renferme une petite quantité d'acide acétique libre, mais non pas un excès, qui aurait l'inconvénient de précipiter la matière colorante.

L'*Actien-Gesellschaft* avait introduit l'an dernier dans le commerce l'Azo-Cardinal G, dont nous avons rendu compte dans notre dernière Revue (avril 1894, p. 253) ; elle offre depuis comme complément destiné de même à la teinture de la laine, l'*Azo-Orseille R*, qui fournit une nuance plus bleuâtre et qui est destinée à remplacer l'orseille naturelle et ses substitués.

Ce nouveau colorant est aussi solide au lavage que l'orseille, mais il a sur celle-ci l'avantage de ne pas virer au bleu avec les alcalis, et de conserver sa nuance primitive ; il ne déteint pas sur la laine ou le coton blancs lavés en même temps.

Le *Noir Columbia BB* est aussi livré par la même maison, comme complément du Noir Columbia R dont nous avons parlé dans notre précédente Revue ; il fournit directement sur coton un noir foncé saturé n'ayant pas le ton rougeâtre de la marque R. Les fabricants le classent sous le rapport de la résistance à la lumière, à peu près sur le même rang que les couleurs

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Avril 1894, p. 251.

noires pour coton que l'on fait diazoter et développer sur la fibre, mais il présenterait sur ce dernières l'avantage de fournir directement, sans avoir besoin d'être développé, une nuance noir foncé, et de teindre ainsi plus simplement, plus vite et à meilleur marché.

Les fabricants de ce noir recommandent aussi de l'employer en combinaison avec le Noir Nyanza B pour la teinture des étoffes mi-laine et mi-soie, le Noir Nyanza B teignant principalement la laine et la soie ; pour la laine et la soie seules, le Noir Columbia BB ne saurait être employé.

On teint le coton par la méthode habituelle, en bain additionné de sel de Glauber.

Les Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Cie offrent sous le nom de *Benzo-Gris solide* un nouveau gris substantif, fournissant sur coton en bain additionné de sel marin et de sel de soude, une jolie nuance gris-bleu, qui résiste bien aux alcalis, aux acides et à l'action de la chaleur.

Le *Rouge d'Anthracène* est destiné à la teinture de la laine et à remplacer le Rouge d'Alizarine. Il présenterait l'avantage, sur ce dernier, de se fixer sur mordants de chrome, tandis que le Rouge d'Alizarine ne fournit qu'avec les mordants d'alumine un écarlate qui ne résiste au foulon que d'une manière imparfaite.

On peut aussi le combiner avec les couleurs *sulfones* de la même maison, et obtenir ainsi, sans mordant de chrome, des nuances qui résistent complètement au foulon.

Le Rouge d'Anthracène, seul ou en combinaison avec d'autres couleurs acides, se fixe en bain additionné de 10 0/0 de sel de Glauber, et 2 0/0 d'acide sulfurique, on entre à 30-40° et l'on porte à l'ébullition.

En combinaison avec les couleurs sulfones, on teint en présence de 3 à 5 0/0 d'acétate d'ammoniaque, et en combinaison avec les couleurs pour mordant de chrome, en présence de 2 0/0 d'acide acétique, on entre à 40-50°, on porte lentement le bain à l'ébullition qu'on maintient pendant un 1/4 heure.

Sous le nom de *Géranine-Brillante* (marques B et 3B) les *Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cie*, ont introduit deux nouvelles couleurs substantives fournissant des nuances roses plus ou moins bleuâtres, et d'une grande pureté de ton. Ces teintures résistent à l'action des alcalis et des acides, elles sont solides à la lumière, et possèderaient une solidité spéciale envers le chlore.

Le *Bleu Turquoise* de la même maison est une nouvelle matière colorante basique bleu-vert, qui doit surpasser comme solidité les matières colorantes de la série des Verts Malachite ; on sait que ces matières colorantes laissent en effet à désirer sous le rapport de la solidité.

Le *Bleu Turquoise* se fixe sur coton mordancé au tannin et à l'émétique, pour donner une nuance brillante ; il se fixe lentement et égalise bien.

On peut l'employer aussi avec avantage pour la teinture de la soie, ainsi que pour l'impression du coton.

Le *Gris-Nouveau solide* est aussi une nouvelle matière colorante basique, qui présente sur les autres gris basiques l'avantage d'être facilement soluble ; il se fixe sur coton mordancé au tannin et à l'émétique en nuance gris-bleu, qu'on peut rendre très foncée ; les teintures obtenues résistent à la lumière, aux alcalis et aux acides organiques.

L'*Orange Chloramine G* est une couleur substantive destinée à la teinture du coton, et qui présente la propriété d'un petit nombre de matières colorantes connues jusqu'ici, de résister à l'action du chlore ; les teintures à l'Orange Chloramine G résistent aussi à l'action de la lumière et des alcalis ; la résistance au lavage permet de l'employer concurremment avec les couleurs diazotables solides au lavage, pour les nuancer en rouge.

Le *Bleu brillant d'Alizarine R* en pâte a été introduit dernièrement dans le commerce par les *Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cie*, comme complément de la marque G dont il a été question dans nos précédentes Revues (*Moniteur Scientifique* 1893, p. 839, et 1894, p. 254) et dont elle constitue une marque plus rougeâtre qu'on emploie de la même manière.

Le *Violet Alcalin R*, qui est destiné à la teinture de la laine, peut s'employer de diverses manières :

1° En bain acide, et en combinaison avec les matières colorantes acides.

2° En bain neutre, combiné avec le nouveau Bleu Victoria B, par exemple.

3° En bain alcalin, de la même manière que les Bleus Alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir avec addition de sel de soude, de borax, etc., et développant au moyen d'un acide.

Les deux premiers procédés sont préférables ; le Violet Alcalin tire lentement et égalise bien; cependant les fabricants ne le recommandent pas, pour remplacer directement le Violet acide. Il se comporte bien au foulonnage, et ne déteint presque pas sur le coton.

Le Violet Alcalin peut aussi être employé pour l'impression de la laine, et il résiste spécialement bien au lavage et au savonnage.

Notons encore parmi les produits fabriqués par la même maison, les *Bruns Toluylène* dont nous avons donné autrefois le mode d emploi (*Moniteur Scientifique*, 1893, p. 260), et le *Jaune d'Alizarine* R en pâte, destiné à l'impression du coton.

Parmi les nombreuses récentes créations de la *Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes*, nous avons à signaler un *Violet acide* 5BX, qui se distingue par son excellente solubilité et son unisson irréprochable. Cette matière colorante brevetée se fixe sur laine en bain acide, avec addition de 10 °/₀ de bisulfate de soude, par exemple, et sur soie en bain de savon coupé à l'acide sulfurique. Les échantillons teints à 1 et 2 1/4 °/₀ que nous avons sous les yeux, sont fort brillants, et constituent un beau violet bleu.

En impression le Violet acide 5BX donne des teintes unies, même en nuances très claires, ce qui constitue toujours une difficulté.

La Manufacture Lyonnaise, dans une petite brochure sur les «Couleurs Diamine imprimées sur coton » constate que leur emploi en impression a été limité jusqu'ici au mattage pour nuances claires, et à la teinture des fonds destinés à être rongés, mais qu'une récente découverte, d'une extrême simplicité, l'addition d'albumine à la couleur d'impression, assure aux couleurs Diamine un emploi étendu pour l'impression du coton.

La Manufacture Lyonnaise fabrique depuis peu quelques nouveaux colorants de la série des couleurs Diamine ; tels sont : le *Noir Jais-Diamine* OO, le *Noir Oxy-Diamine* N, le *Jaune Solide-Diamine* A et l'*Orange-Diamine* G.

Les deux premiers produits permettent d'obtenir sur coton dans un seul bain, de beaux noirs foncés, revenant très bon marché et d'une bonne solidité.

Le Noir Jais est de la série des noirs Diamine diazotables, tandis que le Noir Oxy-Diamine est surtout destiné à la teinture directe en noir bon marché.

On recommande aussi l'emploi de ces nouveaux produits, pour la teinture en nuances foncées, (bruns, bleus, etc ,) en mélanger avec d'autres couleurs Diamine.

Comme fond pour bleu de cuve, les fabricants recommandent l'emploi du Noir Jais-diamine, et comme fond pour noir d'aniline, le Noir Oxy-Diamine N, la nuance qu'on obtient avec ce dernier étant supérieure.

Comme toutes les couleurs Diamines, les nouveaux produits peuvent être remontés avec des couleurs basiques, telles que le Bleu Methylène, le Vert solide, etc.

On teint le coton avec le Noir Jais, dans un bain bouillant renfermant :

	5 0/0 Carbonate de soude	15 0/0 Sulfate de soude
ou	2 0/0 Huile pour rouge turc	20 0/0 Sulfate de soude

Avec 4 à 4 1/2 °/₀ de colorant on obtient un noir bleu très nourri.

Pour obtenir un noir solide au foulon, il faut faire bouillir après teinture, pendant 10 minutes, dans un nouveau bain contenant 4 0/0 de bichromate de potasse. On obtient la même solidité au lavage et au foulon, et en même temps un accroissement considérable de l'intensité par le diazotage et développement sur la fibre Avec environ 3 0/0 de Noir Jais diazoté et développé en Diamine on obtient un noir foncé.

Avec le Noir Oxy-Diamine, on teint comme ci-dessus en bain de carbonate et de sulfate de soude ; avec 4 à 4 1/2 0/0 de colorant, on obtient un noir foncé. La solidité au lavage est un peu supérieure à celle du Noir Jais, et elle s'accroit par traitement au bichromate de potasse.

Le *Jaune Solide Diamine A* et l'*Orange-Diamine G* sont des matieres colorantes bon marché, qui se distinguent par une grande solubilité et une remarquable solidité. Les fabricants recommandent cependant d'éviter pour leur dissolution l'emploi des eaux calcaires.

Le Jaune Solide Diamine A est, au dire des fabricants, le plus solide au lavage des jaunes directs de ce genre ; il résiste moins bien à l'air et à la lumière que le Jaune d'Or Diamine, mais il résiste bien aux alcalis, aux acides faibles et au chlore, de même que l'Orangé-Diamine G. On peut teindre avec ces couleurs, sans altérer la nuance, en récipients de cuivre.

On teint le coton au bouillon avec addition de 30 °/₀ de sel marin ou de sulfate de soude ; pour obtenir des nuances très nourries on peut augmenter cette addition jusqu'à 50 °/₀. Ces matières colorantes se fixant aussi en bain légèrement alcalin, quoique plus faiblement, on peut les employer en mélange avec d'autres couleurs Diamine nécessitant la présence d'un alcali. Ces nouveaux produits ne sont pas diazotables, mais leur excellente solidité permet de les employer aussi en combinaison avec les produits diazotables, spécialement le Jaune Solide Diamine.

En teignant les tissus mi-laine (laine et coton) au bouillon avec addition de sulfate de soude avec ces deux produits, ils laissent la laine presque entièrement intacte.

Pour les tissus mi-soie (soie et coton) la soie reste intacte en teignant en bain légèrement alcalin, renfermant, par exemple :

5 0/0 de savon	10 0/0 de sel marin

Ces deux produits donnent aussi de bons résultats en impression sur laine.

---

(1) Nous avons reçu pendant l'impression, les échantillons suivants, dont nous parlerons dans notre prochaine Revue : orange brillant G de Aktien Gesellschaft ; noir diamant, rouge solide, bleu diazoïque, bleus de Chicago B et R de Fried. Bayer et Cᵒ.

TABLEAU DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES CITÉES DANS CE TRAVAIL

NOM COMMERCIAL	FABRICANT	ASPECT DU PRODUIT	SOLUTION AQUEUSE	SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN EXCÈS	SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE DE SOUDE CAUSTIQUE EN EXCÈS	SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE DE CARBONATE DE SOUDE EN EXCÈS	SOLUTION DANS L'ACIDE SULFURIQUE
Bleu Chicago 6B	Actien-Gesellschaft für anilin fabrikation	Poudre bleue	Bleue	Pas de changement	Pas de changement	Violette	Bleu vert
» » 4R	» »	Poudre noirâtre	Violet bleu	Décolore légèrement, puis précipite	Rougit	Décolore légèrement	Bleu violacé
» » 2R	» »	»	Bleue	Pas de changement	Violette et précipite légèrement	Pas de changement	Bleu verdâtre
Bleu Columbia R	» »	Poudre noir bleu	Violet bleu	Rougit puis précipite	Rougit puis précipite légèrement	Violette	Bleu
» » G	» »	»	»	Bleuit puis précipite	Rougit	Pas de changement	Bleu
Gris Neutre G	» »	Poudre noir gris	Gris verdâtre	Vire au rouge violacé puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Vert sale
Azo-Orseille R	» »	Poudre rouge brun	Rouge	Jaunit	Jaunit	Pas de changement	Rouge jaune
Noir Columbia BB	» »	Poudre noire	Violet brunâtre	Vire au violet puis précipite	Vire au violet puis précipite	Pas de changement	Bleu violet
Rouge d'Anthracène	Farbenfabriken vormals Fried. Baeyer et Cº	Poudre rouge brun	Peu soluble, rouge	Pas de changement	Jaunit	Pas de changement	Violet rouge
Geranine brillante 3B	» »	Poudre rouge brun	Rouge violacé	Jaunit	Décolore très légèrement puis précipite	Décolore très légèrement puis précipite	Bleu
» » B	» »	»	Rouge	»	Pas de changement	Pas de changement	Bleu violacé
Bleu Turquoise	» »	Poudre brun foncé	Bleue	Vert jaune	Précipite en flocons bruns	Pas de changement puis précipite	Jaune
Gris Nouveau solide	» »	Poudre brun noir	Violette	Vire au violet rouge	Précipite	Précipite	Brun violacé
Orange Chloramine G	» »	Brun jaune	Brun jaune	Brunit	Précipite partiellement	Précipite partiellement	Bleu
Bleu brillant d'Alizarine R	» »	Pâte violet bronzé	Violette	Bleuit puis précipite	Bleuit	Précipite	Vert jaune
Violet alcalin R	» »	Poudre violette	Bleu violet	Vert	Bleuit puis précipite	Bleuit puis précipite	Jaune brun
Brun Toluylène	» »	Poudre brune	Brune	Précipite	Pas de changement	Pas de changement	Brun rouge

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1893

Par **M. E. Ehrmann.**

(*Suite et fin.*)

6° — Couleurs azoïques.

Nous nous occuperons d'abord des couleurs substantives, et nous passerons en revue les amines nouvelles susceptibles d'être employées pour leur production. Le formaldéhyde, source d'un si grand nombre de réactions intéressantes, a été condensé avec succès sur des dérivés diphényliques ; en opérant avec la benzidine, on a pu obtenir la base suivante :

$$1 \text{ mol } HCOH + 2 \text{ mol benzidine} = CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH—C^6H^4—C^6H^4—AzH^2 \\ AzH—C^6H^4—C^6H^4—AzH^2 \end{array} \right.$$

qui est le point de départ d'une série de couleurs substantives ; la réaction est également applicable, d'ailleurs, à la dianisidine et à la tolidine. On a préparé aussi des dérivés mixtes avec la tolidine ou la dianisidine et l'aniline (1) ; par exemple :

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH—C^6H^3(OCH^3)—C^6H^3(OCH^3)—AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{array} \right. \qquad CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH—C^6H^3(CH^3)—C^6H^3(CH^3)—AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \end{array} \right.$$

et d'autres produits asymétriques en faisant réagir le formaldéhyde sur une base diphénylique, et en même temps sur de la méta ou de la para-phénylène diamine (2) :

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH — C^6H^3(OCH^3) — C^6H^3(OCH^3) — AzH^2 \\ AzH — C^6H^4 — AzH^2 \text{ (méta ou para.)} \end{array} \right.$$

On a même condensé par ce procédé 1 molécule de produit diphénylique et 1 molécule d'orthoamidophénol (3) :

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH — C^6H^4 — C^6H^4 — AzH^2 \\ C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Toutes ces bases sont diazotables, et peuvent être combinées avec des dérivés phénoliques et des amines, comme on l'a fait avec le tétrazodiphényle et le tétrazoditolyle. Les sulfonaphtylamines donnent des couleurs variant de l'orangé au rouge-Bordeaux ; le colorant le plus important de cette série est l'*Azopurpurine 4 B* (Durand), analogue à la benzopurpurine. L'acide salicylique et les autres produits carboxylés donnent des bruns jaunâtres et des jaunes, parmi lesquels nous citerons le *Jaune Mékong* (Durand). Les sulfonaphtols donnent les *Métazurines R, B, V, VV* (Durand) ; les *Azo-gris* et *Azo-noirs* dérivent des amidonaphtols (4).

On a préparé une autre base diazotable en partant de benz-paranitraniline. Si l'on nitre ce produit, il se forme une trinitrobenzanilide, que l'on réduit avec du fer et de l'acide chlorhydrique, de façon à la transformer en produit triamidé :

$$C^6H^3(AzO^2)^2—AzH—CO—C^6H^4(AzO^2) \longrightarrow C^6H^3(AzH^2)^2—AzH—CO—C^6H^4(AzH^2)$$

on chauffe ensuite ce corps à 250° dans le vide ; il se produit par suite d'une condensation interne, du *para-diamidophénylbenzimidazol* ; les couleurs dérivées de cette diamine sont substantives (5). On a préparé également le dérivé méta dont les azoïques sont analogues, mais en général moins bleus (6). Ces bases ont pour constitution :

(1) D. R. P, 72431. 24 juillet 1893. Durand et Huguenin.
(2) D. R. P, 74386, 27 novembre 1893. Durand et Huguenin.
(3) D. R. P, 74642, 27 novembre 1893. Durand et Huguenin.
(4) Nous devons à l'obligeance de M. Léon Lefèvre ces renseignements concernant les produits fabriqués avec les nouvelles bases de MM. Durand et Huguenin.
(5) D. R. P, 70862. 28 avril 1893. Farbwerke. *Moniteur Scient.*, brevets 1893, p. 264.
(6) D. R. P, 68237. 22 novembre 1892, Farbwerke.

AzH^1 — C ; Az ; AzH^2 ; AzH^2 ; AzH — C ; Az ; AzH^2 ; AzH^2

Nous parlerons dans le chapitre des couleurs diverses, de la préparation de l'*Orangé Chicago G* (Geigy), obtenu par la condensation de la benzidine et de l'acide paranitrotoluènesulfonique (1). Cette couleur, qui a probablement la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az \begin{cases} Az - C^6H^3 \langle SO^3Na, CH \\ Az - C^6H^3 \langle CH, SO^3Na \end{cases} \\ C^6H^4 - AzH^2 \end{array}$$

peut être diazotée et copulée, soit avec l'amidonaphtol monosulfonique G, ce qui donne le *Gris Chicago* (Geigy) (2), soit avec l'acide salicylique, ce qui conduit à l'*Orangé Chicago 3 G* (Geigy) (3) :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az \begin{cases} Az - C^6H^3 \langle SO^3Na, CH \\ Az - C^6H^3 \langle CH, SO^3Na \end{cases} \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \langle OH, AzH^2, SO^3Na \end{array}$$

Gris Chicago

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az \begin{cases} Az - C^6H^3 \langle SO^3Na, CH \\ Az - C^6H^3 \langle CH, SO^3Na \end{cases} \\ C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \langle OH, COONa \end{array}$$

Orangé Chicago 3 G

Ces matières colorantes sont substantives ; elles donnent sur coton des nuances riches et solides.

Le *bleu de Naphtyle* (Badische), (qu'il ne faut pas confondre avec le bleu naphtyle de Kalle, qui fait partie de la classe des rosindulines) est un azoïque dérivé de l'acide *di-orthodiamidodiphénique ;* on le prépare par la copulation de son dérivé tétrazoïque avec deux molécules de 1-8 benzoylamidonaphtolsulfoné :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \langle Az = Az\ C^{10}H^4 \langle OH, AzH - COC^6H^5, SO^3Na ;\ COONa \\ C^6H^4 \langle COONa ;\ Az = Az - C^{10}H^4 \langle OH, AzH - COC^6H^5, SO^3Na \end{array}$$

c'est une poudre violette à reflet métallique qui teint directement le coton en bleu (4).

Les matières colorantes dérivées de l'acide dimétacarboxylé ne sont pas substantives, comme la plupart, d'ailleurs, des dérivés dimétasubstitués de la benzidine ; mais, par contre, les couleurs azoïques de la diamidophénanthrènequinone :

$$\begin{array}{l} Az = Az - R \\ C^6H^3 - CO \\ \quad | \qquad | \\ C^6H^3 - CO \\ Az = Az - R' \end{array}$$

teignent le coton directement (5). Ce fait prouve encore une fois que les azoïques dimétasubstitués de la benzidine deviennent des couleurs directes, lorsqu'il y a fermeture de la chaîne dans les deux positions ortho par rapport à la soudure, fait que nous avons signalé déjà bien souvent : ainsi la dimétamidobenzidine, la dimétadisulfobenzidine, la benzidine dimétacarboxylée ne donnent pas de couleurs substantives ; au contraire, les azoïques du diamidocarbazol, de la diamidodiphénylsulfone et de la diamidophénanthrènequinone teignent le coton directement. D'une façon générale, on peut dire que les colorants :

(1) *Br. franç.*, 227271. 19 janv. 1893, Geigy. *Moniteur Scient.*, brevets 1893, p. 23.
(2) *Br. franç.*, 227271, add. du 11 nov. 1893, Geigy.
(3) *Br. franç.*, 227271., add. du 11 nov. 93, Geigy.
(4) *Dic. ch. ind.*, 1894, p. 7, Erdmann.
(5) *Berichte*, 26 p. 848, Litthauer.

Az = Az — R | Az = Az. R | Az = Az — R

$—R_2$ | $>R^1$ ou | $—R^2$

$—R^1$ | | $—R^1$

Az = Az. R' | Az = Az — R' | Az = Az. R'

Ne sont généralement pas substantifs. — Sont généralement substantifs.

Ces règles n'ont, bien entendu, rien d'absolu, mais elles peuvent servir néanmoins pour guider les recherches.

Nous avions vu l'année dernière (1), que l'on peut transformer la benzidine en un dérivé mononitré. Le *rouge d'anthracène* (*Soc. p. l'Ind. Chim.*) dépend de ce brevet; on le prépare en copulant le dérivé tétrazoïque de cette mononitrobenzidine avec 1 molécule d'α-sulfo-α-naphtol, et 1 molécule d'acide salicylique (2) :

$$AzO^2 — C^6H^3 — Az = Az — C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COONa \end{cases}$$
$$|$$
$$C^6H^4 — Az = Az — C^{10}H^5 \begin{cases} OH \quad (1) \\ SO^3Na \quad (4) \end{cases}$$

c'est une poudre rouge-brun donnant dans l'acide sulfurique concentré un rouge cramoisi ; il teint la laine en bain acide. Ce produit, quoique dérivé de la benzidine, a trouvé, comme on voit, son application principale dans la teinture de la laine, par suite de sa très grande solidité, lorsqu'il est fixé sur cette fibre.

Nous avions parlé également, l'année dernière, des nouveaux acides *dioxynaphtoïques sulfonés* de la *Soc. p. l'Ind. Chim.* Ces produits ont été employés pour la préparation de couleurs substantives, soit symétriques, soit mixtes (3). Le *bleu direct B (Soc. p. l'Ind. Chim.)* est préparé avec le dérivé tétrazoïque de la dianisidine et, d'une part 1 molécule d'α-sulfo-α-naphtol, d'autre part 1 molécule d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné (4) :

$$CH^3O—C^6H^3—Az=Az—C^{10}H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ COONa \\ SO^3Na \end{cases}$$
$$|$$
$$CH^3O—C^6H^3—Az=Az—C^{10}H^5 \begin{cases} OH \ (^1) \\ SO^3Na \ (^4) \end{cases}$$

c'est une poudre gris foncé ayant un léger reflet métallique, soluble dans l'eau avec une coloration rouge bleuâtre, et donnant dans l'acide sulfurique concentré une coloration verdâtre et un précipité bleu par addition d'eau ; ce produit teint le coton non mordancé en bleu.

Le *gris direct R* (*Soc. p. l'Ind. Chim.*) est préparé avec la benzidine et 2 molécules d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné :

$$C^6H^4—Az=Az—C^{10}H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ COONa \\ SO^3Na \end{cases}$$
$$|$$
$$C^6H^4—Az=Az—C^{10}H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ COONa \\ SO^3Na \end{cases}$$

c'est une poudre gris violet-foncé, soluble dans l'eau, donnant dans l'acide sulfurique concentré une coloration bleuâtre, et par addition d'eau un précipité gris bleu ; ce gris teint directement le coton.

(1) Voir *Moniteur, Scient.*, année 1893, p. 534.
(2) *Br. franç.*, 223176, 22 juillet 1892, Soc. p. l'Ind. chim.
(3) D. R. P., 75258 ; 21 mars 1893, Soc. p. l'Ind. chim.
(4) *Br. franç.*, 220468 ; 28 mars 1892, Soc. p. l'Ind. chim. *Moniteur Scient.*, brevets 1893, p. 28.

Le *gris direct B* (*Soc. p. l'Ind. Chim.*) est préparé, comme la couleur précédente, en remplaçant la benzidine par de la tolidine :

$$
\begin{array}{l}
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az—C^{10}H^3 \begin{cases}(OH)^2\\ SO^3Na\\ COONa\end{cases}\\
\quad|\\
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az—C^{10}H^3 \begin{cases}(OH)^2\\ SO^3Na\\ COONa\end{cases}
\end{array}
$$

Ce produit est une poudre gris foncé, difficilement soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude avec une nuance plus bleue que la marque R, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue.

Les bases classiques, telles que la benzidine, la tolidine et la dianisidine, ont été employées pour la production de nouvelles couleurs substantives. Quelques-unes d'entre elles sont devenues industrielles ; ce sont :

L'*Azo-bleu noir* (Oehler), qui est probablement un dérivé de l'amidonaphtoldisulfoné H et de m-oxydiphénylamine :

$$
\begin{array}{l}
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az—C^6H^3 \begin{cases}OH & (1)\\ AzHC^6H^5 & (3)\end{cases}\\
\quad|\\
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az\ [\text{amidonaphtol disulfoné H}]
\end{array}
$$

et la *Naphtazurine* (Oehler) qui est également un dérivé de cet acide H et de la dioxynaphtaline 2-6 (1) :

$$
\begin{array}{l}
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az—C^{10}H^4(OH)(OH)\ \text{[noyau naphtalénique, OH, OH]}\\
\quad|\\
CH^3—C^6H^3—Az{=}Az—C^{10}H^6—Az{=}Az—\ [\text{amidonaphtoldisulfoné H}]\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad(\alpha)
\end{array}
$$

L'olive benzoïque est analogue, mais dérive de l'acide salicylique :

$$
\begin{array}{l}
C^6H^4—Az{=}Az—C^6H^3 \begin{cases}OH\\ COOH\end{cases}\\
\quad|\\
C^6H^4—Az{=}Az—C^{10}H^6—Az{=}Az\ [\text{Acide H}]
\end{array}
$$

Le bleu benzoïque (Cassella) est probablement préparé avec l'amidonaphtol 1-8. (2).

On a copulé également des dérivés tétrazoïques avec l'amidonaphtolsulfone, 1-5-7 (3) et avec l'amidonaphtol sulfone 1-8-4 dérivé de l'a-naphtylamine disulfonée correspondante (4) :

[Formules développées : noyau naphtalénique portant AzH², SO³H, OH ; noyau portant SO³H, AzH², SO³H → noyau portant OH, AzH², SO³H.]

Comme second terme de copulation, on a fait aussi usage du dioxydiphénylméthane, de façon à préparer des couleurs de la forme générale (5) :

$$
\begin{array}{c}\text{Benzidine}\\ \text{(tolidine ou dianisidine)}\end{array} + 2\ \text{mol.}\ CH^2(C^6H^4OH)^2
$$

$$
\begin{array}{c}\text{Benzidine}\\ \text{(tolidine ou dianisidine)}\end{array} + \begin{cases}1\ \text{mol. R (phénol ou amine)}\\ 1\ \text{mol.}\ CH^2(C^6H^4OH)^2\end{cases}
$$

(1) *Chem. Zeitung*, 1893, p. 1414, Friedländer.
(2) *Chem. Zeitung*, 1893, p. 1414, Friedländer.
(3) D. R. P., 75327, 22 janv. 1894, Badische.
(4) D. P. A., A., 3218, 11 avril 1893, Aktiengesellschaft.
(5) D. P. A., D., 5397, 10 mars 1893, Durand et Huguenin. *Moniteur Scient.*, brevets 1893, p. 206. D. P. A. — D., 5471, 16 mai 1893, Durand et Huguenin. *Moniteur Scient.*, brevets 1893, p. 266.

Ce même dioxydiphénylméthane peut être combiné, non seulement avec les tétrazodiphényle, ditolyle, etc., mais aussi avec les produits de condensation du formaldéhyde avec la benzidine, la dianisidine (1), substances diazotables dont nous avons parlé au commencement de ce chapitre.

On a encore proposé l'emploi de l'amide, de la naphtalide et de l'anilide de l'acide salicylique :

OH COAzH² — OH COAzHC⁶H⁵ — OH COAzHC¹⁰H⁷

ou les mêmes dérivés correspondant à l'acide crésotinique, qui fournissent des azoïques symétriques ou asymétriques analogues à la chrysamine et à la chrysophénine (2).

L'amidonaphtol 1-8 disulfoné H (acide H) dont nous avons parlé plus haut et dont nous rappelons la formule :

OH AzH² — SO^3H — SO^3H

donne aussi un vert direct intéressant ; pour l'obtenir, on copule le tétrazodiphényle avec deux molécules de cette substance, on diazote ce produit intermédiaire, et on combine à nouveau avec deux molécules de résorcine (3) :

Benzidine < Az^2 (Acide H) — Az^2 — (Résorcine)
Az^2 (Acide H) — Az^2 — (Résorcine).

L'amidonaphtol sulfoné 1-8-4 (4) ainsi que les dérivés 2-5-7 (5) et 1-8-5 (6).

OH AzH^2 — So^3H ; SO^3H — AzH^2 — OH ; OH AzH^2 — So^3H

conduisent également à des couleurs substantives ; quelques-unes d'entre elles sont rediazotables sur la fibre.

Les azoïques verts étant particulièrement rares, nous mentionnons encore ici les produits azoïques dérivés des éthers d'amidonaphtols sulfonés (7)

SO^3H — OH ⟶ SO^3H — AzH^2 — OR ; SO^3H — OH ⟶ SO^3H — AzH^2 — OR

obtenus par la nitration, la réduction et l'éthérification des sulfonaphtols 2-6 et 2-7. Pour préparer un vert, on copule le tétrazodiphényle avec 1 molécule de l'un de ces produits ; on rediazote et l'on fait réagir 2 molécules de dioxynaphtaline 1-8, mono ou disulfonées.

Az = Az [1 — 8 dioxynaphtaline sulfonée]
OR

Benzidine <
[1 — 8 dioxynaphtaline sulfonée]

Nous avons parlé souvent de l'intéressante série des couleurs diamines (Cassella) (8). On donne aux bleus de cette série une nuance beaucoup plus verdâtre en introduisant un alcoyle

(1) D. R. P., 71377, 16 juin 1893, Durand et Huguenin. D. P. A.— D., 5708, 20 juin 1893, Durand et Huguenin. *Moniteur Scient.* brevets 1893. p. 269.
(2) D. P. A.— H., 11753, 18 avril 1893, v. Heyden.
(3) D. R. P., 71487, 16 juin 1893, Cassella. *Moniteur Scient.* brevets 1893, p. 297.
(4) D. P. A., f. 5667, 18 sept. 93, Bayer.
(5) D. R. P., 75469, 26 oct. 93, Badische.
(6) D. P. A.— C. 4449, 13 nov. 93, Cassella.
(7) D. P. A.— f. 6163, 30 oct. 93, Bayer.
(8) Voir *Moniteur*, 1892, p. 428.

dans le groupe amidogène de l'amidonaphtol,et en le combinant ensuite avec les tétrazoïques, comme d'habitude (1). Les bleus deviennent ainsi plus stables, mais ils perdent, bien entendu, la faculté d'être rediazotés sur fibre.

Dans la série des noirs, nous trouvons deux marques nouvelles : le *noir diamine* OO et le *noir oxydiamine* N (Cassella) ; ce dernier colorant donne sur coton non mordancé un noir plein d'une grande beauté,et d'une solidité très suffisante avec 4 1/2 0/0 de couleur.

Parmi les produits rediazotables sur fibre, citons :

Le cachou diamine (Cassella), qui teint le coton en violet sale, mais qui se transforme en un brun très solide,si l'on diazote après teinture et que l'on décompose ensuite à chaud ce diazoïque par du carbonate de soude ; on peut, d'ailleurs, employer aussi les développateurs usuels comme pour les couleurs diamines.

Le diazo-noir (Bayer) donne également un cachou, lorsqu'on décompose son dérivé diazoïque sur la fibre au moyen d'une lessive alcaline ; il fournit, avec des développateurs appropriés, de beaux noirs. Mentionnons, dans cette même série, les *diazo-chromines* (Bayer),que l'on teint et imprime au chrome,et que l'on développe comme les couleurs directes, le *diazo-bordeaux* (Bayer) analogue aux primulines et donnant avec le β-naphtol un rouge-Bordeaux, les *diazo bruns* (Bayer) qui peuvent être employés sur coton et sur laine, et les *violet* et *bleu d'Oxamine* Badische).

On emploie, comme nouveaux développateurs, la *paramidodiphénylamine* (Cassella) $AzH^2—C^6H^4—AzH—C^6H^5$, qui donne avec les couleurs diamines des nuances d'une solidité presque absolue.

Le *développateur* 4*N* (Cassella) est aussi fort intéressant (2); c'est de l'amidonaphtol sulfoné G, obtenu en fondant avec de la soude la β-naphtylamine disulfonée G ; il a pour constitution :

[Formule : noyau naphtalénique portant So^3H, AzH^2 et OH]

Il est surtout important pour renforcer les noirs diamines.

D'une façon générale, les développateurs à caractères phénoliques sont livrés dans le commerce à l'état de mélange avec de la soude,de façon à avoir un produit soluble, et à éviter par suite l'addition d'alcali au moment de s'en servir ; on emploie surtout le β-naphtol, la résorcine, des dioxynaphtalines, des amidonaphtols sulfonés ou non sulfonés. Les amines le plus fréquemment employées sont : la métaphénylènediamine, l'éthyl-β-naphtylamine, l'amidodiphénylamine, etc.

Depuis l'année dernière, le *rouge de paranitraniline* et de β-naphtol produit directement sur fibre, a pris une grande extension ; la beauté de sa nuance ainsi que sa solidité menacent de concurrencer, dans bien des cas, le rouge d'alizarine. Pour produire le rouge de nitraniline, on imprègne le tissu huilé et préparé en aluminate de soude, d'une solution alcaline de β-naphtol, puis on passe dans un bain développateur de nitraniline diazotée. On livre la nitraniline en poudre très fine pour faciliter la dissolution dans l'acide chlorhydrique. On trouve aussi dans le commerce sous le nom de *rouge de nitrosamine* (Badische), un produit qui est complètement soluble dans l'eau et dans les alcalis; lorsqu'on l'acidifie, il se transforme en dérivé diazoïque de la nitraniline. C'est la nitrosamine de la p-nitraniline, obtenue en traitant son dérivé diazoïque par un alcali ; il y a, dans ces conditions, transposition moléculaire et formation de la nitrosamine :

[Schéma : noyau benzénique portant AzO^2 et $Az{=}Az—OH$ ⟶ (Traitement alcalin.) noyau benzénique portant AzO^2 et $Az<^{H}_{AzO}$; ⟵ (Traitement acide.)]

cette nitrosamine donne, sous l'influence des acides, quantitativement le produit diazoïque, et possède, par suite, le grand avantage de permettre à l'imprimeur et au teinturier d'avoir à sa disposition un produit facilement soluble, et d'éviter la diazotation proprement dite avec le nitrite. Il est indispensable, si l'on veut avoir de beaux rouges de nitraniline, de partir d'une amine parfaitement pure; on livre habituellement de la nitraniline à 99 0/0, ou même chimiquement pure ; les produits impurs donnent des nuances jaunes.

(1) *Br. franç.*, 228422, 6 mars 1893, Cassella.
(2) *Die. ch. ind.*, 1894, p. 7, Erdmann.

On a proposé aussi l'emploi de l'*o-nitrophénétidine* :

$$AzO^2-C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Le rouge de phénétidine (Meister), obtenu avec cette amine, semble se rapprocher davantage des nuances obtenues avec l'alizarine.

D'autres diamines possèdent, comme on sait, la propriété de donner des couleurs substantives. Ainsi le dérivé tétrazoïque de la métatoluylènediamine sulfonée du brevet 65863 :

$$C^6H(CH^3)(AzH^2)^2(SO^3H)$$

copulé avec 2 molécules de β naphtylamine, ou avec 1 mol. de β-naphtylamine et 1 mol. de métaphénylènediamine, fournit un orangé direct très-intéressant (1) :

$$(\beta)\ AzH^2-C^{10}H^6-Az=Az-C^6H(CH^3)(SO^3H)-Az=Az-C^6H^3(AzH^2)^2(1.3).$$

Le *brun direct J.* (*Soc. Ind. Chim.*) est également une couleur substantive dérivée d'une méta-diamine, mais il est plus compliqué ; on le prépare en copulant 2 mol du dérivé diazoïque d'acide métamidobenzoïque avec une molécule de brun Bismarck. Sa constitution est vraisemblablement la suivante (2) :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az=Az-C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} (AzH^2)^2 \\ Az=Az-C^6H^4-COONa \end{matrix} \right. \\ Az=Az-C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} Az=Az-C^6H^4-COONa \\ (AzH^2)^2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

C'est une poudre violet rouge, se dissolvant dans l'eau en brun jaunâtre ; il donne dans l'acide sulfurique concentré une coloration brune, et, en étendant d'eau, un précipité de la même couleur ; il teint le coton non mordancé en brun solide.

En partant des sulfonaphtylamines 1-6 et 1-7 :

$$C^{10}H^6(AzH^2)(SO^3H) \qquad C^{10}H^6(AzH^2)(SO^3H)$$

on a préparé les couleurs azoïques suivantes :

$$D\left[Az=Az-C^{10}H^5 \left\langle \begin{matrix} SO^3Na \\ Az=Az-R \end{matrix} \right. \right]^2$$

$$D \left\langle \begin{matrix} Az=Az-C^{10}H^5 \left\langle \begin{matrix} SO^3Na \\ Az=Az-R \end{matrix} \right. \\ Az=Az-R' \end{matrix} \right.$$

formules dans lesquelles D représente une paradiamine, et R et R' des phénols, des sulfophénols ou des amines (3).

Il est possible, par un moyen détourné, de préparer des dérivés de la paraphénylènediamine : on part de la paranitraniline, on diazote cette substance, on la copule avec un second terme quelconque, de façon à obtenir :

$$AzO^2-C^6H^4-Az=Az-R.$$

(1) D. R. P., 70147, 21 mars 93. Oehler et Cie.
(2) *Br franç.*, 226762, 28 déc. 1892, Soc. ind. chim.
(3) D. P. A., C., 3949 ; 7 mars 1893, Cassella.

puis on réduit avec du *sulfure de sodium*, en chauffant pendant 1 heure environ à 60-70° :

Azoïque nitré	128 parties.
Sulfure de sodium à 20 °/o.	2 500 —

Dans ces conditions, le groupement azoïque reste intact, le résidu AzO^2 seul est réduit (1).

Nous citerons encore, parmi les azoïques substantifs, quelques matières colorantes dont nous ne connaissons pas la constitution : Le *bleu Chicago* (*Aktiengesellschaft*), le *bleu Colombia*, le *vert Colombia*, le *noir Colombia* (*Aktg.*), le *Gris neutre* (*Aktg.*). Ces produits teignent directement le coton ; le noir Colombia donne un noir plein avec 6 0/0 de colorant. Le bleu Chicago, le bleu Colombia et le Gris neutre teignent de plus la laine en bain acide.

L'*Orangé brillant G* (*Aktg.*) est analogue à l'*orangé Toluylène G* (2), mais il fournit des nuances plus rougeâtres que ce dernier ; il teint non-seulement le coton, mais aussi les tissus mélangés mi-laine et mi-soie.

Dans la série des amines sulfurées : déhydrothiotoluidine, xylidine et cumidine, on a fait de nombreux virages ; par exemple, avec les éthers de l'acide *chromotropique* obtenus en chauffant le sel de soude de cette disulfodioxynaphtaline avec de l'éthylate de soude (3), avec la sulfonaphtylamine 1-3 (4) :

OH OR — SO^3H — SO^3H AzH² — SO^3H

et divers dioxynaphtalines et amidonaphtols (5).

On a copulé la diazo-primuline avec la métaphénylène diamine disulfonée obtenue en mélangeant :

Méta-phénylènediamine.	1 partie.
Acide sulfurique à 40 0/0 de SO^3 . . .	5 —

à froid pendant 1 heure, puis à 120° pendant 4 à 6 heures. La matière colorante ainsi obtenue donne un jaune-orangé sur coton (6).

Parmi les produits sulfurés industriels, nous trouvons un *brun-coton*, (*Clayton Anil. Comp.*) obtenu en copulant le dérivé diazoïque de la déhydrothiotoluidine monosulfonée avec le produit provenant de l'union du diazo du naphtionique avec la métaphénylènediamine ; cette couleur a donc la constitution suivante :

$$C^{10}H^6 \left\langle \begin{array}{l} SO^3Na \\ Az = Az - C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} Az = Az \left[\text{Déhydrothiotoluidine sulfonée.} \right] \\ (AzH^2)^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

En employant l'acide sulfanilique au lieu d'acide naphtionique, on obtient une matière colorante plus jaune ; toutes deux sont substantives.

Le *nitrophénine* (*Clayton Anil. Comp.*) résulte de l'union d'une molécule du diazo de paranitraniline avec 1 molécule de déhydrothiotoluidine monosulfonée :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzO^2 \\ Az = Az \left[\text{déhydrothiotoluidine sulfonée} \right] \end{array} \right.$$

Une oxydation ménagée de la déhydrothiotoluidine fournit une couleur très solide nommée *Oxyphénine* (*Clayton Anil. Comp.*), probablement semblable au *jaune de chloramine* dont nous avions parlé l'année dernière (7).

(1) D. R. P., 70885, 14 avril 93 ; Farbwerke. *Monit. Scient. Brevets* 1893, p. 233.
(2) Voir *Moniteur*, 1892, p. 441.
(3) D. R. P., 73251, 18 sept. 93, Bayer.
(4) D. R. P., 73349, 9 oct. 93, Bayer.
(5) D. R. P., 74059, 13 nov. 93, Bayer.
(6) D. R. P., 74060, 13 nov. 93, Bayer. D. R. P., 70659, 14 avril 93, Bayer.
(7) Voir *Moniteur*, 1893, p. 546.

Les primulines, nommées aussi thiochromogènes, polychromines, etc..., sont obtenues, comme on sait, par l'action du soufre sur les bases homologues de l'aniline. — Si l'on fait réagir le soufre sur de la *p.-amidobenzylaniline :*

AzH² / CH² / AzH.C⁶H⁵

dans la proportion de 3 atomes de soufre pour 1 molécule de base à 170-180°, on obtient un nouveau produit nommé *Thiobase I*; cette substance, chauffée à 200°, se transforme, avec dégagement d'H^2S, en *Thiobase II.* Ces deux thiobases jaunes teignent directement le coton et sont, comme les primulines, diazotables sur la fibre (1).

Nous avons réuni en un seul groupe les dérivés azoïques carboxylés qui, sont soit substantifs, soit couleurs à mordants, ou qui possèdent ces deux propriétés réunies. L'acide salicylique, les acides amido-salicyliques ou leurs analogues ayant acquis dans ces dernières années une certaine importance, les recherches ont continué dans cette voie.

M. de Kostanecki avait signalé (2) les propriétés toutes spéciales de certaines couleurs azoïques renfermant des groupes *quinone-oximes;* il les obtenait en traitant par de l'acide nitreux des azoïques préparés au moyen de la résorcine. — Cette réaction a été appliquée récemment à des couleurs azoïques carboxylées, par exemple au produit suivant :

$$\begin{matrix}(1) & OH \\ (2) & HOOC\end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - Az = Az - C^6H^2(OH)_2$$

que l'on nitrose, et qui donne alors une nuance très-solide sur laine chromée, propriété tinctoriale que l'on pouvait prévoir d'avance, puisque cette matière colorante renferme en même temps un groupe quinone-oxime et un groupe salicylique ; elle a sans doute pour constitution :

$$\begin{matrix}(1) & OH \\ (2) & HOOC\end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - Az = Az - C^6H(O{-}Az.OH)(OH)$$

On peut employer d'ailleurs non seulement les acides amidosalicyliques, mais aussi les acides ortho, méta et para-oxybenzoïques, l'acide amido-p-oxybenzoïque, les éthers des amidonaphtols carboxylés, les acides crésotiniques (3).

L'acide *diamidosalicylique* 1-2-3-5 a été également essayé au point de vue azoïque ; copulé avec divers phénols et amines, il a donné les couleurs à mordants suivantes (4) :

$$R' - Az = Az - C^6H(Az{=}Az{-}R)(OH)(COOH)$$

Les acides salicyliques monoamidés, qui sont les bases de bien des couleurs industrielles, ont trouvé un nouvel emploi pour l'obtention de corps plus compliqués; ainsi, en faisant réagir les acides diazosalicyliques sur la métaphénylènediamine, on obtient :

$$\begin{matrix}(1) & OH \\ (2) & HOOC\end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3 \Big\langle \begin{matrix}AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (3)\end{matrix}$$

et cet azoïque, copulé avec les dérivés diazoïques des sulfonaphtylamines, ou avec les produits intermédiaires obtenus au moyen du tétrazodiphényle et des sulfonaphtylamines, fournit toute une série de couleurs nouvelles (5) ; nous ne possédons d'ailleurs aucune donnée sur leur valeur industrielle.

---

(1) *Br. franç.*, 235362, 8 juin 94 ; Cassella.
(2) D. R. P., 46479, 2 oct. 1888, *S. de Kostanecki.*
(3) D. R. P., 71442, 30 mai 93, Bayer. *Monit. Scient.*, *Brevets* 1893, p. 268.
(4) D. R. P., 68303, 6 déc. 92, Cassella.
(5) D. R. P., 75293, 11 janv. 94, Bayer.

Nous avons parlé plus haut des couleurs rediazotables sur fibres; il en existe aussi qui sont en même temps carboxylées : ainsi les acides amidobenzoïques diazotés et copulés avec des sulfonaphtylamines et des amidonaphtols sulfonés ou leurs éthers, conduisent à des produits de la forme :

$$HOOC - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3H \end{cases}$$

qui teignent les fibres imprégnées de mordants métalliques et peuvent être ensuite rediazotés et virés par les méthodes usuelles (1).

Le jaune-foulon (Dahl) est analogue, comme constitution, à ce produit; on le prépare en combinant une β-naphtylamine monosulfonée avec l'acide salicylique :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \end{cases}$$

Ce colorant teint la laine non mordancée en jaune; sur laine chromée les nuances offrent une grande résistance à l'air, à la lumière et au foulon; elles sont analogues à celles produites par le bois jaune. On peut, de plus, l'unir à l'indigotine et aux couleurs d'alizarine.

Il faut probablement rattacher au groupe des couleurs carboxylées le *jaune d'Anthracène B N* (Cassella) et le *jaune mordant* (Badische) (2), qui sont également doués d'une grande solidité.

Nous rappelons à ce propos les constitutions de quelques jaunes d'alizarine dont nous pouvons fournir maintenant un aperçu d'ensemble :

Jaune d'Alizarine R (Meister), dérivé diazoïque de $C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases} + C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$

Jaune d'Alizarine GG W (Meister) » $C^6H^4 \begin{cases} AzO^2 & (1) \\ AzH^2 & (3) \end{cases} +$ »

Jaune d'Alizarine A (Badische) $C^6H^5—CO—C^6H^2(OH)^3$

Jaune d'Alizarine C (Badische) $CH^3—CO—C^6H^2(OH)^3$

Le *brun diamant* (Bayer) se fixe au moyen du chrome; il doit être analogue au jaune diamant (3), dont nous avons parlé dans une précédente revue, et dont nous rappelons ici la constitution :

$$HOOC - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

On a préparé d'ailleurs d'autres bruns avec l'acide salicylique, par exemple en partant d'acétparaphénylènediamine, que l'on diazote et copule avec l'acide salicylique :

$$CH^3 - CO - AzH - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

puis on désacétyle, on diazote et on copule, soit avec le brun Bismarck, soit avec la chrysoïdine :

$$(AzH^2)^2 . C^6H^2 \begin{cases} Az = Az - C^6H^5 \\ Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} \end{cases}$$

Ces produits peuvent être employés comme couleurs substantives et donnent des bruns rougeâtres (4).

L'amidophénol sulfoné III d'Oehler, obtenu en fondant avec des alcalis l'amidodisulfobenzène 1-3-4 :

$$C^6H^3(AzH^2)(SO^3H)(SO^3H) \longrightarrow C^6H^3(AzH^2)(OH)(SO^3H)$$

(1) D. P. A., f. 5831, 30 nov. 93, Bayer.
(2) *Chem. Zeitung* 1893, p. 1433, Friedländer.
(3) *Die. ch. ind.*, 1893, p. 36, Erdmann.
(4) D. P. A.-B., 13868, 13 août, 93, Badische. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 309.

peut être diazoté et copulé avec une foule de produits ; son union avec l'acide salicylique donne :

$$\begin{matrix} OH \\ SO^3Na \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3 - Az = Az - C^6H^3 \Big\langle \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

qui teint la laine chromée en jaune olive (1). Mais le groupement salicylique n'est pas nécessaire pour que les azoïques provenant de cet amidophénol soient des couleurs à mordants; les produits de la forme :

$$Az = Az - R \text{ (noyau benzénique portant OH et } SO^3H)$$

quelle que soit la nature du radical R, sont déjà doués de la propriété de former des laques métalliques, propriété tenant vraisemblablement au voisinage ortho des deux groupes OH et SO^3H (2).

L'amidophénol sulfoné III est susceptible d'être employé aussi comme *second terme;* la couleur préparée au moyen du diazobenzol en milieu alcalin :

$$C^6H^5 - Az = Az - \text{(noyau benzénique portant } AzH^2, OH, SO^3Na)$$

donne sur laine en bain acide, un jaune.

— mordancée à l'alumine, un jaune.

— chromée. . . . . , un olive.

Suivant la nature du diazoïque, les couleurs varient du rouge à l'orangé et au jaune (3); elles sont substantives dans le cas de la benzidine et de la tolidine (4).

Lorsqu'on fait réagir des dérivés diazoïques sur une solution alcaline d'acide gallique, de pyrogallol, ou sur des tannins, on obtient des matières colorantes brunes sans valeur, et l'on observe un fort dégagement d'azote. Au contraire, les diazophénols ainsi que leurs dérivés carboxylés se combinent très-bien avec ces substances phénoliques, et donnent des couleurs azoïques teignant la laine chomée en nuances variant du jaune brun au rouge brun et au brun noirâtre. On peut employer, d'une part les diazoïques des amido-phénols et des acides amidosalicyliques, ainsi que leurs dérivés sulfonés, d'autre part les dérivés de l'acide gallique, tels que la gallamine, la gallanilide, les éthers galliques, etc... (5). Le *brun au chrome* (Geigy) est préparé d'après ce brevet avec l'*α-paramidophénol disulfoné* (6) et le pyrogallol :

$$\begin{matrix} (SO^3H)^2 \\ OH \end{matrix} \Big\rangle C^6H^2 - Az = Az - C^6H^2(OH)^3$$

On l'imprime sur coton avec de l'acétate de chrome ; c'est une couleur riche et très solide.

La position ortho donne en général aux couleurs phénoliques une grande tendance à teindre les mordants; les ortho-amidonaphtols eux mêmes, diazotés et renfermant, par conséquent, un hydroxyle et un groupe azoïque en ortho, possèdent cette propriété ; on a préparé les dérivés correspondant à

(noyaux naphtaléniques portant AzH^2 et OH ; le deuxième avec SO^3H ; le troisième avec SO^3H)

Ils donnent sur chrome des nuances variant du violet foncé au bleu ; ils teignent d'ailleurs aussi la laine sans mordant et peuvent être fixés ensuite au fluorure de chrome (7).

---

(1) D. R. P., 71230, 21 mars 93, Oehler. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 230.
(2) D. R. P., 71230, 21 mars 1893, Oehler et Cie.
(3) D. R. P., 71229, 21 mars 1893, Oehler et Cie.
(4) D. R. P., 71228, 21 mars 1893, Oehler et Cie.
(5) *Br. franç.*, 230937, 17 juin 1893, Geigy et Cie.
(6) *Br. franç.*, 216780, 16 oct. 1891, Geigy et Cie.
(7) *Br. franç.*, 231628, 19 juill. 1893, Aktiengesellschaft. D. P. A.-A., 3530 ; 2 avril 1894, Aktiengesellschaft 1801. D. P. A.-A., 3545, 2 avril 1894, Aktiengesellschaft, D. P. A.-A., 3633, 2 avril 1894, Aktiengesellschaft, D. P. A.-A., 3634, 2 avril 1894, Aktiengesellschaft. D. P. A.-A., 3635, 2 avril 1894, Aktiengesellschaft.

Il existe peu de matières colorantes azoïques basiques employées sur coton mordancé au tannin ; aussi signalons-nous particulièrement la nouvelle classe de couleurs obtenue avec la base suivante :

$$AzH^2 - C^6H^4 - CH^2 - Az(CH^3)^2$$

que l'on prépare en faisant réagir de la *diméthylamine* sur du chlorure de benzyle paranitré :

$$C^6H^4(AzO^2)CH^2Cl + AzH(CH^3)^2 = C^6H^4(AzO^2)CH^2Az(CH^3)^2 + HCl$$

puis on réduit, on diazote et on copule, soit avec la résorcine, soit avec le β-naphtol, ce qui donne la *phosphine nouvelle* (Cassella), et l'*orangé au tannin* (Cassella) :

$$Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (3) \end{cases} \quad (C^6H^4 \cdot CH^2Az(CH^3)^2)$$

Phosphine nouvelle

$$Az = Az - C^{10}H^6.OH\ (\beta). \quad (C^6H^4 \cdot CH^2Az(CH^3)^2)$$

Orangé au tannin

Les propriétés et la nuance de la première de ces matières colorantes la désignent tout naturellement comme substitut de la phosphine; elle rendra des services par suite de son prix moins élevé ; la seconde fournit une nuance plus rouge. Elles donnent également toutes deux de belles teintures sur soie (1).

Pour la teinture de la laine, il est très intéressant et important de posséder des produits résistant aux alcalis ; on peut obtenir ce résultat, paraît-il, en traitant par de l'acide sulfurique, des azoïques provenant de la copulation du diazobenzol, par exemple, avec la dioxynaptaline 1-8 : (OH OH)

On chauffe à 40-50° avec de l'acide sulfurique à 66° Bé, jusqu'à ce qu'un traitement alcalin ne produise plus de changement de nuance ; il faut opérer avec soin, car une action trop prolongée donnerait naissance à des produits sulfonés ne possédant pas les qualités de solidité que l'on recherche (2).

D'autres couleurs pour laine ont été obtenues, en copulant des dérivés diazoïques avec des éthers de l'*α-amido-β-naphtol*; on diazote ensuite ce produit, et on le copule avec la dioxynaphtaline sulfonée 1-8-4 (1) :

$$Az = Az - C^6H^4 - R \quad (C^{10}H^5 - OR) \quad Az = Az - C^{10}H^4(SO^3H)(OH)(OH)$$

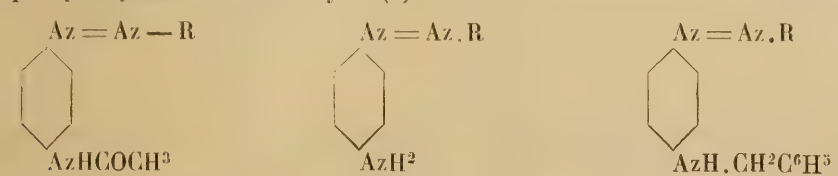
L'*α-amido-β-naphtylglycocolle* donne avec cette même dioxynaphtaline un bleu (2) :

$$C^{10}H^5(OCH^2COOH) - Az = Az - C^{10}H^4(SO^3H)(OH)(OH)$$

et avec la dioxynaphtaline disulfonée 1-8-4-7 un corps semblable (3).

(1) D. R. P., 70678, 18 avril 93, Cassella et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 261.
(2) D. R. P., 70659, 14 avril 93, Bayer et Cie. *Monit. Scient. Brevets* 1893, p. 233.
(1) D. R. P., 75551, 16 juin 93, Bayer et Cie.
(2) D. R. P., 75357, 11 janv. 94, Bayer.
(3) D. R. P., 75356, 27 janv. 94, Bayer.

On a aussi préparé quelques *azoïques benzylés*, en faisant réagir en présence d'alcalis, le chlorure de benzyle, sur des azoïques préparés avec les dioxynaphtalines sulfones 1-8-4 ou 1-8-6, et la paraphénylènediamine acétylée (1) :



Les *chromotropes*, dont nous avons eu souvent l'occasion de parler, et qui donnent par oxydation sur laine de si beaux noirs, ont, très probablement, les constitutions suivantes (2) :

Chromotrope	2 R.	—	aniline.	+ Acide chromotropique.
—	2 B.	—	p. toluidine.	—
—	6 B.	—	β-naphtylamine.	—
—	8 B.	—	acide naphtionique.	—
—	10 B.	—	α-naphtylamine.	—

que nous donnons d'ailleurs sous toutes réserves.

Certaines couleurs de la benzidine, tout en n'étant pas substantives, possédent néanmoins la propriété (partagée avec d'autres colorants substantifs, tels que la chrysophénine, la sulfone-azurine) de teindre la laine non mordancée en donnant une teinture résistant au foulon ; tels sont les produits nouveaux : *Brun sulfone* R (Bayer) et *brun foncé sulfone* (Bayer). Cette propriété est particulièrement développée parmi les dérivés de la benzidinesulfone ; aussi ces bruns pourraient-ils bien être des dérivés de la benzidinesulfone disulfonée, et, par conséquent, analogues aux sulfonecyanines .

Le *rouge benzoïque solide* (Bayer) est également destiné à la laine. et teint mal le coton ; il résiste aux acides (3).

Parmi les nouveaux noirs pour laine, citons le *noir naphtylamine 6 B* (Cassella), marque nouvelle qui est plus bleue que l'ancienne. Nous ne revenons pas sur le *noir jais* (Cassella) et le *noir anthracite* (Cassella), dont nous avons déjà parlé.

Le chapitre des dérivés des naphtols et des naphtylamines, matières premières qui possèdent dans la série azoïque une si grande importance, a été étudié et complété sur bien des points. Nous ne pouvons faire ici qu'un choix des réactions les plus intéressantes, concernant les ***sulfonaphtols*** et ***sulfonaphtylamines***, les ***dioxynaphtalines***, les ***amidonaphtols***, les ***naphtylènediamines*** (4).

La réaction type par laquelle le sulfate d'α-naphtylamine est transformé en α-naphtol sous l'influence de l'eau à haute température (200°), a été appliquée aux naphtylamines sulfonées. En prenant les précautions nécessaires, on arrive à laisser dans ces produits les groupements SO^3H intacts, et à opérer la seule transformation des groupes AzH^2 en OH ; avec la sulfonaphtylamine 1-3-6-8, on aura (5) :

SO³H AzH² / SO³H SO³H → SO³H OH / SO³H SO³H

La même réaction a été appliquée aux sulfonaphtylamines 1-5-8 (6), 1-8 (7) et 1-3-8 (8).

Dans la série des sulfonaphtylamines, il convient de signaler un procédé de sulfonation de l'α-naphtylamine (dérivé orthosulfoné 1-2), qui consiste à chauffer de l'α-naphtylamine avec

(1) D. R. P., 74699, 7 déc. 93, Bayer et Cie.
(2) *Oesterr. Wollen ü Leinen Ind.*, 1893, 13, p. 1247.
(3) *Die. ch. ind.*, 1894, p.. 36 ; Erdmann.
(4) Nous recommandons tout particulièrement à ceux des lecteurs du *Moniteur* qui ne la possèdent pas encore, l'intéressante et très utile monographie de MM. Reverdin et Fulda : *Tabellarische Ubersicht der naphtalinderivate*.
(5) { D. R. P. 74879 ; 25 Avril 1893 ; Farbwerke.
{ D. R. P., 71495 ; 25 Avril 1893, Farbwerke.
(6) D. R. P., 70857 ; 28 Avril 1893, Bayer. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 263.
(7) D. R. P., 74644 ; 4 Déc. 1893 ; Farbwerke. *Monit. Scient., Brevets* 1893. p. 263.
(8) D. R. P., 71494 ; 25 Avril 1893 ; Farbwerke. *Monit. Scient. Brevets* 1893, p. 263.

des dérivés aromatiques amidosulfonés, par exemple avec de l'acide sulfanilique ; il se produit une migration du groupe SO^3H (1) :

AzH^2 + $C^6H^4\langle {}^{AzH^2}_{SO^3H}$ ⟶ AzH^2, SO^3H

On peut aussi employer des dérivés sulfonés de la série naphtalénique ; on aura toujours finalement de la naphtylamine orthosulfonée (2).

En chauffant à des températures variant de 200-300°, du β-naphtolorthosulfoné avec de l'AzH^3, on obtient, suivant les températures, de la β-naphtylamine, son dérivé orthosulfoné, ou son produit d'anhydrisation (3) :

SO^3H, OH ⟶ AzH^2 ; SO^3H, AzH^2 ; SO^2—AzH

Nous indiquons seulement les sources des autres brevets relatifs aux naphtylamines sulfonées (3 *bis*).

Les travaux ayant trait aux dioxynaphtalines concernent surtout les dérivés 1-2 et 1-8. Ainsi on obtient une naphtohydroquinone qui est très probablement sulfonée en 4 :

OH, OH, SO^3H

en traitant la β-naphtoquinone par du bisulfite de soude et un oxydant (4), et une β-naphtohydroquinone thiosulfonée, en opérant avec la même quinone et des hyposulfites (5).

La dioxynaphtaline 1-8 a été préparée, en chauffant à 220°-260° pendant 5 heures avec de la soude, la sulfonaphtylamine 1-8 (6), et l'on a obtenu également une dioxynaphtaline 1-8 monosulfonée, en partant de l'α-naphtylamine disulfonée S (7), ainsi que de l'acide chromotropique (dioxynaphtaline 1-8 disulfonée 3-6), au moyen de la naphtylènediamine 1-8 disulfonée 3-6. On a réussi également à faire des dérivés monoalcoylés (8) :

OH OR, SO^3H ; OH OR, SO^3H, SO^3H ; R = { CH^3 ; C^2H^5 ; $CH^2C^6H^5$ }

en traitant par des chlorures et des sulfates alcoylés les sels des dioxynaphtalines sulfonées correspondantes.

Parmi les dérivés *monosulfonés* de l'*amidonaphtol* 1-8, on ne connaissait que les 4 isomères suivants :

OH AzH^2, SO^3H ; OH AzH^2, SO^3H ; OH AzH^2, SO^3H ; OH AzH^2, SO^3H

(1) D. R. P., 75319 ; 20 Juin 1893 ; Bayer et Cie.
(2) D. P. A.-F., 6332 : 20 Juin 1893 ; Bayer et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 269.
(3) D. R. P., 74688 : 21 Déc. 1893 ; G. Tobias.
(3 *bis*) D. P. A. F., 6650 ; 9 Oct. 1893 ; Bayer et Cie. — D. R. P., 72833 ; 18 Avril 1893 ; Bayer et Cie. — D. R. P., 72336 ; 27 Juill. 1893 ; Oehler. — D. P. A.-F., 7016 ; 30 Oct. 1893 ; Bayer et Cie. — D. R. P., 75084 ; 27 Déc. 1893 ; Bayer et Cie. — D. P. A.-G., 7578 ; 12 Mars 1894 ; Geigy.
(4) D. R. P., 70867 ; 28 Avril 1893 ; Bayer et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 264.
(5) D. R. P., 71314 : 16 Mai 1893 ; Bayer et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 267.
(6) D. P. A.-F., 6311 ; 15 Janv. 1894 : Farbwerke.
(7) D. R. P., 71836 ; 30 Mai 1893 ; Bayer et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 268.
(8) D. R. P., 73741 : 26 Oct. 1893 ; Bayer et Cie.

On a préparé les deux derniers représentants de cette série qui se trouve maintenant complète. La modification 1-8-5 a été obtenue, soit en chauffant la naphtylènediamine sulfonée 1-8-5 à 100-110° avec des acides minéraux (1), soit en traitant par des alcalis à 150-170° l'α-naphtylamine disulfonée 5-8 (2) :

AzH^2 AzH^2 — SO^3H ; SO^3H AzH^2 — SO^3H | OH AzH^2 — SO^3H

Le dernier isomère est particulièrement intéressant, car son dérivé diazoïque, copulé avec le sel R, donne un très beau noir. Il se forme en partant de l'α-naphtylamine trisulfonée 1-2-4-8, obtenue par la sulfonation du dérivé disulfoné 1-4-8 ; on la chauffe avec des acides minéraux à 100°, ce qui enlève le groupe SO^3H situé en 4, et l'on fond la naphtylamine disulfonée 1-2-8 avec des alcalis (3) :

SO^3H AzH^2 — SO^3H ⟶ SO^3H AzH^2 SO^3H — SO^3H ⟶ SO^3H AzH^2 SO^3H ⟶ OH AzH^2 SO^3H

On a préparé aussi des amidonaphtols 1-8 disulfonés (4) et les produits alcoylés de l'amidonaphtol 1-8 disulfoné 3-5 (5). Nous trouvons encore dans cette série les dérivés :

AzH^2 SO^3H — OH obtenu en chauffant à 200–270° avec des alcalis la disulfonaphtylamine 1-2-5 (6) : AzH^2 SO^3H — SO^3H

AzH^2 SO^3H — OH obtenu en sulfonant l'acétylnaphtylamine monosulfonée 1-5, puis on désacétyle et on fond avec de la soude (7) : $AzHCOCH^3$ SO^3H — SO^3H ; AzH^2 SO^3H — OH

SO^3H AzH^2 — OH obtenu en fondant avec des alcalis à 165°-195° la naphtylamine disulfonée d'Armstrong et Wynne (8) : SO^3H AzH^2 — SO^3H

(1) D. R. P., 73607 ; 19 Oct. 1893 ; Cassella et Cie.
(2) D. R. P., 75055 ; 27 Déc. 1893 ; Bayer et Cie.
(3) D. R. P., 75710 ; 12 Févr. 1894 ; Cassella et Cie.
(4) { D. P. A., A.3346 ; 24 Juill. 1893 ; Aktiengesellschaft. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 300.
{ D. R. P., 73048 ; 4 Sept. 1893 ; Cassella et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 310.
(5) D. P. A., C.4393 ; 11 Sept. 1893 ; Cassella et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 311.
(6) D. P. A., C.4479 ; 13 Mai 1893 ; Fabrik Grunau.
(7) D. R. P., 73276 ; 30 Mai 1893 ; Badische.
(8) D. P. A., B.14154 ; 24 Juill. 1893 ; Badische. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 300.

obtenu en nitrant la trisulfonaphtaline 3-5-7 ; on réduit ensuite, et on fond avec des alcalis la trisulfonaphtylamine ainsi préparée (1) :

On a préparé encore quelques dérivés dont on n'a pas déterminé la constitution : un amidonaphtol 1-6, monosulfoné par sulfonation directe de l'amidonaphtol 1-6 (2) ; un amidonaphtol 1-7 monosulfoné, également par sulfonation directe (3), et un amidonaphtol 2-7, disulfoné en chauffant avec de l'AzH^3 la dioxynaphtaline disulfonée correspondante (4).

Parmi les *naphtylènediamines*, notons des produits de substitution du dérivé 1-3, préparés en chauffant avec des amines aromatiques, l'α-naphtylamine métasulfonée 1-3, et les dérivés disulfoné et trisulfoné suivants (5) :

En condensant la dioxynaphtaline 2-7 avec de la paramidodiméthylaniline à 200-220°, on a obtenu (6) :

Citons encore la naphtylènediamine 2-3 :

obtenue en chauffant avec des acides l'amidonaphtol sulfoné R pour enlever SO^3H, puis on chauffe à 250° avec AzH^3 la dioxynaphtaline 2-3 (7):

ainsi que la préparation des acétylnaphtylènes diamines 1-4 monosulfonées 6 et 7 (8), d'une naphtylène diamine 2-6 monosulfonée (9), d'une naphtylène diamine 1-8 disulfonée (10) et d'une naphtylène diamine disulfonée 1-5 (11), dont les constitutions ne sont pas établies d'une façon certaine.

7° Matières colorantes diverses

L'orthonitrophényllactocétone décrite par Baeyer et Drewsen (12), se transforme facilement en *indigo* par l'action des alcalis. Mais cette cétone n'avait pu être utilisée jusqu'à présent dans l'industrie, par suite de son peu de solubilité dans l'eau ou dans les dissolvants usuels, et parceque la préparation en était très laborieuse. On est arrivé à la préparer dans des conditions avantageuses, et à la solubiliser par un traitement bisulfitique (13). Cette combinaison soluble, traitée en dissolution aqueuse par des acides, régénère totalement la

---

(1) D. R. P., 75432 ; 11 Sept. 1893 ; Cassella et Cie.
(2) D. R. P., 75066 ; 18 Sept. 1893 ; Cassella et Cie.
(3) D. R. P., 75066 ; 4 Janv. 1894 ; Cassella et Cie.
(4) D. R. P., 75142 ; 8 Janv. 1894 ; Aktiengesellschaft.
(5) D. R. P., 75296 ; 15 Janvier 1894 ; Bayer et Cie.
(6) D. R. P., 75044 ; 28 Déc. 1893 ; Aktiengesellschaft.
(7) D. R. P., 73076 ; 16 Juin 1893 ; Farbwerke.
(8) D. R. P., 74177 ; 31 Juill. 1893 ; Cassella et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 302.
(9) D. R. P., 72222 ; 17 Juill. 1893 ; Bayer et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 300.
(10) D. R. P., 72584 ; 5 Mai 1893 ; Cassella et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 264.
(11) D. R. P., 72665 ; 10 Août 1893 ; Kalle et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 303.
(12) Berichte, 25, p. 2856 ; Baeyer et Drewsen.
(13) D. R. P., 73377, 7 juillet 1893, Kalle et Cie. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 268.

cétone insoluble, et les alcalis déterminent sa transformation en indigo. La solubilisation de l'orthonitrophényllactocétone a lieu en mélangeant :

Cétone...................	10 parties
Bisulfite de soude à 35 0/0.	15 —

on maintient la température à 50°-55° jusqu'à dissolution complète. La transformation de la lactocétone en indigo a lieu en vertu de l'équation suivante :

$$2\,C^6H^4\begin{cases}CH(OH)-CH^2-CO-CH^3\\ AzO^2\end{cases} = C^{16}H^{10}Az^2O^2 + 2CH^3CO^2H + 2H^2O$$

Pour développer l'indigo sur tissu, on imprime la combinaison soluble, ou bien on foularde, puis on développe au moyen d'un alcali ou de sels appropriés, tels que des carbonates, borates, ou silicates alcalins (1).

Dans cette même série indigotique, on a préparé un produit carboxylé en appliquant la réaction de Heumann (2) non plus à l'acide anthranilique, mais à son dérivé carboxylé, l'*acide orthoamidophtalique*, que l'on traite par l'acide monochloracétique, pour avoir la *phénylglycine di-carboxylée.*

$$HOOC\text{-}C^6H^2(COOH)\text{-}AzH^2 + ClCH^2.COOH = HOOC\text{-}C^6H^2(COOH)\text{-}AzH.CH^2.COOH$$

on condense ensuite avec un alcali ; il se forme très probablement un indigo dicarboxylé.

Ce produit forme des cuves comme l'indigo ordinaire, et il donne un bleu-vert. Il est très facilement sulfonable avec de l'acide à 12 °/₀ de SO^3; on obtient vraisemblablement de la sorte un carmin d'indigo carboxylé (3). Cette couleur ne semble pas avoir trouvé d'applications industrielles.

On a préparé des couleurs-coton en traitant des mélanges de *paranitrotoluène sulfoné* et de divers *paramidophénols* par des alcalis caustiques à 40° Bé (4).

p-nitrotoluène sulfoné et { p-amidophénol; p-amido-o-crésol; acide p-amidosalicylique; acide p-amidocrésotinique }

La benzidine et ses homologues peuvent aussi réagir dans les mêmes conditions (5). On ajoute, par exemple, une dissolution de 15 kil. de paranitrotoluène sulfoné dans 50 litres d'eau, à 25 kil. de sulfate de benzidine en pâte, puis on introduit à l'ébullition 20 kil. de soude à 40° Bé ; il se produit une violente réaction, et le sulfate se dissout, en donnant naissance à une masse orangée qui teint le coton directement. C'est l'*orangé Chicago* (Geigy), qui possède peut-être la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4-Az\begin{cases}Az-C^6H^3\begin{cases}SO^3Na\\ CH\end{cases}\\ \quad | \qquad\qquad\qquad \| \\ Az-C^6H^3\begin{cases}CH\\ SO^3Na\end{cases}\end{cases}\\ | \\ C^6H^4-AzH^2\end{array}$$

Nous avons vu, d'ailleurs, au chapitre des couleurs azoïques, que cette matière colorante est diazotable, et qu'on l'emploie pour préparer le *gris et l'orangé Chicago* 3 G.

Si l'on traite le paranitrotoluène seul par des alcalis, il se forme à côté d'une petite quantité de paranitrobenzyle, du *paradinitrosostilbène*, auquel on attribue l'une des deux formules suivantes (6) :

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 821 ; Prudh'omme.
(2) Voir *Moniteur*, 1891, p. 499 ;
(3) D. R. P., 73687, 14 nov. 1893: Badische.
(4) D. P. A., G., 7525, 2 mai 1893 ; Geigy et Cie.
(5) D. R. P., 75326, 11 juillet 1893, Geigy.
(6) *Berichte*, 26, p. 2231; Fischer et Hepp.

$$C_6H_4(AzO)—CH = CH—C_6H_4(AzO) \quad \text{ou} \quad C_6H_4—CH = CH—C_6H_4 \text{ (les deux noyaux reliés par } Az{<}^{O}_{O}{>}Az\text{)}$$

Ce produit se dissout dans l'acide sulfurique en rouge ; il est insoluble dans les alcalis ; les réducteurs le transforment en diamidostilbène. La même réaction, appliquée au paranitrotoluène sulfoné, donne un *dinitrosostilbène disulfoné* (1) ;

$$\begin{array}{l} CH^3 — C^6H^3{<}^{SO^3H}_{AzO^2} \\ CH^3 — C^6H^3{<}^{AzO^2}_{SO^3H} \end{array} = \begin{array}{l} CH — C^6H^3{<}^{SO^3H}_{AzO} \\ \| \\ CH — C^6H^3{<}^{AzO}_{SO^3H} \end{array} + 2H^2O$$

C'est une matière colorante jaune-rougeâtre qui teint le coton directement. Par oxydation, ce dérivé dinitrosé se transforme en produit dinitré qui est brun-jaune (2). Ces matières colorantes ont trouvé un emploi industriel ; on les livre sous le nom de *jaune direct* (Kalle), *d'orangé direct* (Kalle), et de *Curcumin S* (Leonhardt).

Nous avons à parler encore de quelques couleurs qui se fixent sur mordants métalliques. En chauffant de l'acide acétique avec de la résorcine et du pyrogallol, en présence de chlorure de zinc, M. Nencki avait obtenu la *Résacétophénone* (3) CH^3-CO-$C^6H^3(OH^2)$ et la *gallacétophénone* (*jaune d'alizarine-Badische*). Si l'on applique la même réaction à l'acide *protocatéchique* et à la *pyrocatéchine*, on obtient des tétra et pentaoxybenzophénones :

$$(OH)_2C_6H_3—CO—C_6H_3(OH)_2 \qquad (OH)_2C_6H_3—CO—C_6H_2(OH)_3$$

qui teignent en jaune la laine chromée (4).

On a préparé aussi des couleurs-mordants qui teignent en bleu gris, par un traitement sulfurique de la β-naphtoquinone (5).

En terminant, nous citerons *le cachou d'anthracène* (Sandoz), qui teint la laine chromée en brun-jaunâtre, et que l'on obtient, en condensant des acides carboxylés de la série aromatique, tels que les tannins, l'acide gallique, l'acide résorcylique, etc.., avec des amidonaphtols ou des nitrosophénols, tels que l'α-nitroso-β-naphtol, le β-nitroso-α-naphtol, la dinitrosorésorcine, les nitrosodioxynaphtalines en milieu sulfurique ou en présence de chlorure de zinc (6).

Pour la commodité du lecteur, nous avons dressé des tableaux (pages 599, 600, 601, 602, 603) qui présentent le résumé des propriétés caractéristiques des matières colorantes nouvelles fabriquées industriellement, et dont on connaît la préparation.

---

(1) D. P. A. K.— 10222, 31 juillet 1893, Kalle et Cie.
(2) D. P. A. K.— 10657, 3 octobre 1893; Kalle et Cie.
(3) *J. pr. ch.*, 23, p. 147 et 528.
(4) D. R. P., 72446, 14 juillet 1893; Farbwerke. *Monit. Scient., Brevets* 1893, p. 298.
(5) D. P. A. M., 9110, 27 juillet 1893; Manasse.
(6) *Br. franç.*, 231633, 19 juillet 1893; Ashworth et Sandoz.

Matières colorantes nouvelles fabriquées industriellement, et dont on connaît la préparation.

1° Triphénylméthane et Diphénylméthane

Bleu Glaciers (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Condensation de dichlorobenzaldéhyde avec 2 mol. de monométhylorthotoluidine, et oxydation de la leucobase.	$C(OH)=$ [dichlorophényle $C_6H_3Cl_2$] $[C_6H_3(CH^3)AzHCH^3]^2$	Teint en bleu verdâtre la soie, la laine et le coton mordancé au tannin émétique.
Cyanol (Cassella)	Condensation de méthoxybenzaldéhyde avec 2 mol. de monoéthylorthotoluidine, et transformation en acide disulfonique.	$C(OH)=$ [$C_6H_2(OCH^3)(SO^3H)^2$] $[C_6H_3(CH^3)AzHC^2H^5]^2$	Teint la laine et la soie en bleu vert. Résiste aux alcalis.
Rhodamine 6 G (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Ethérification avec alcool et HCl. de la rhodamine de monoéthyl-métamidophénol.	C^2H^5HAz–[noyau]–O–[noyau]$=AzHC^2H^5$ (Cl) ; –C= ; C^6H^4-$COOC^2H^5$	Teint le coton mordancé au tannin en rouge jaunâtre, sert surtout à jaunir les autres rhodamines sur soie et sur laine.
Rhodamine 3 B (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Ethérification de la rhodamine tétraéthylée, avec alcool et HCl.	$(C^2H^5)^2Az$–[noyau]–O–[noyau]$=Az(C^2H^5)^2$ (Cl) ; –C= ; C^6H^4-$COOC^2H^5$	Se fixe sur soie, laine et coton au tannin ; rouge bleuâtre.
Auramine G (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Action de AzH^3 sur un mélange de diméthyl-diamido-o-ditolylméthane et de soufre ; ou de cétone, de thiocétone et de soufre.	$C=AzH$; [$C_6H_3(CH^3)AzHCH^3$] ; [$C_6H_3(CH^3)AzHCH^3.HCl$]	Jaune plus vert que l'auramine O.
Bleu Victoria R (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Action du monoéthyl αnaphtylamine sur le cétone de Michler.	C ; $C^{10}H^6=AzH.C^2H^5$ (Cl) ; $[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$	Teint la soie, la laine et le coton au tannin en bleu plus rouge que le bleu Victoria B.
Rouge d'Acridine 3 B (Leonhardt)	Condensation de formaldéhyde et de m-oxymonoéthylaniline, puis oxydation de ce produit.	C^2H^5HAz–[noyau]–O–[noyau]–$AzHC^2H^5$; –CH– ; OH	Couleur basique teignant en rouge vif le coton mordancé au tannin.

		2° Oxazines, Azines	
Bleu Méthylène GG (Cassella)	Condensation de diméthylamine et de bleu Meldola.	Cl; $(CH^3)^2Az$ — O — = $Az(CH^3)^2$; — Az =	Bleu très-ver… dâtre sur tannin…
Bleu Céleste (Bayer)	Condensation de nitrosodiéthylaniline et d'acide gallamique.	$(C^2H^5)^2Az$= (Cl) — O — OH, OH; = Az —; $COAzH^2$	Teint les mor… dants métallique… en bleu.
Tannin-Indigo (Durand et Huguenin)	Condensation de nitrosodiméthylaniline et de gallanilide, puis traitement par $NaHSO^3$.	$(CH^3)^2Az$= (Cl) — O — OH; = Az — So^3Na; $COAzHC^6H^5$	Donne sur mor… dants des nuan… ces plus bleue… que la gallocya… nine.
Bleu Naphtazine (Dahl)	Condensation de nitrosodiméthylaniline et de disulfo-dinaphtyl-m-phénylène diamine.	C^6H^5—AzH—$C^{10}H^6$—So^3Na; Cl; $(CH^3)^2Az$= — Az —; = Az — (So^3Na)	Sur laine e… bain acide, bea… bleu marine ; u… passage en bi… chromate fixe l… nuance et ren… solide au foulon…
		3° Dérivés de l'anthracène	
Grenat d'Alizarine R (Meister)	Réduction de l'α-nitroalizarine.	OH; —CO— OH; —CO—; AzH^2	Donne sur alu… mine un Bor… deaux vif.
Vert d'Alizarine S (Meister)	Combinaison bisulfitique de la dixoy-α-anthraquinoléine.	OH; —CO— OH; —CO— (So^3HNa); Az	Se fixe en ver… sur mordants d… chrome.
Cachou d'Anthracène (Sandoz et C^{ie})	Condensation d'acide gallique et de nitrosonaphtols en milieu sulfurique.		Donne des brun… sur mordants d… chrome.
		4° Couleurs azoïques	
Orangé Chicago 3 G (Geigy)	Copulation du dérivé diazoïque de l'orangé Chicago avec 1 mol. d'acide salicylique.	C^6H^4—Az ⟨ Az—C^6H^3 ⟨ So^3Na, CH ‖ CH, Az—C^6H^3 ⟨ So^3Na; C^6H^4—Az=Az—C^6H^3 ⟨ OH, COOH	Teint le coto… en orangé.

Gris Chicago (Geigy)	Copulation du diazo d'orangé Chicago avec amidonaphtolmonosulfoné G.	$C^6H^4-Az<$ ($Az-C^6H^3<So^3Na$, CH ‖ CH, $Az-C^6H^3<So^3Na$) ; $C^6H^4.Az=Az-C^{10}H^4<OH, AzH^2, So^3Na$	Gris brun sur coton.
Rouge d'Anthracène (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Tétrazo de nitrobenzidine + 1 molécule acide salicylique + 1 molécule α-sulfo-α-naphtol.	$C^6H^3(AzO^2)-Az=Az-C^6H^3<OH, COOH$; $C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^5<OH, So^3Na$	Teint la laine en rouge en bain acide. Est solide au foulon.
Bleu direct B (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Tétrazo de dianisidine + 1 molécule d'α-sulfo-α-naphtol + 1 mol. d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné.	$C^6H^3(OCH^3)-Az=Az-C^{10}H^3<(OH)^2, So^3Na$; $C^6H^3(OCH^3)-Az=Az-C^{10}H^5<OH, So^3Na$	Se fixe en bleu sur coton non mordancé.
Gris direct R (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Tétrazodiphényle + 2 molécules d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné.	$C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^3<(OH)^2, So^3Na, COONa$; $C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^3<(OH)^2, So^3Na, COONa$	Teint en gris le coton non mordancé.
Gris direct B (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Tétrazoditolyle + 2 mol. d'acide dioxynaphtoïque monosulfoné.	$C^6H^3(CH^3)-Az=Az-C^{10}H^3<(OH)^2, So^3Na, COONa$; $C^6H^3(CH^3)-Az=Az-C^{10}H^3<(OH)^2, So^3Na, COONa$	Gris plus bleu que le précédent.
Brun direct J (Soc. p. l'Ind. Chim.).	Copulation de 2 molécules du dérivé diazoïque d'acide m.-amidobenzoïque avec 1 mol. de brun Bismarck.	$C^6H^4<$ ($Az=Az-C^6H^2<(AzH^2)^2, Az=Az-C^6H^4.COONa$; $Az=Az-C^6H^2<Az=Az-C^6H^4.COONa, (AzH^2)^2$)	Teint le coton non mordancé en brun.
Brun Coton (Clayton A. Comp.).	Copulation d'acide diazonaphtionique avec métaphénylènediamine, puis copulation de ce produit avec le dérivé diazoïque de la déhydrothiotoluidine sulfonée.	$C^{10}H^6<So^3H, Az=Az-C^6H^3<Az^2$[Déhydrothiotol. sulfonée]$, (AzH^2)^2$	Teint le coton non mordancé en brun.
Bleu Naphtyle BB (Badische).	Copulation du dérivé tétrazoïque de l'acide orthodiamidodiphénique avec 2 mol. de benzoylamidonaphtol sulfoné.	$C^6H^3(COONa)-Az=Az-C^{10}H^4<So^3Na, OH, AzH.COC^6H^5$; $C^6H^3(COONa)-Az=Az-C^{10}H^4<So^3Na, OH, AzH.COC^6H^5$	Couleur substantive.

Olive Benzoïque (Bayer)	Tétrazodiphényle + 1 mol. d'acide salicylique + 1 mol. α-naphtylamine; rediazotation de ce produit, et copulation avec amidonaphtol sulfoné H.	$C^6H^4-Az=Az-C^6H^3 < OH\ (1),\ COONa\ (2)$ | $C^6H^4-Az=Az-C^{10}H^6.Az=Az$ [Amido N.H] (α)	Couleur sub tantive.
Noir bleu azoïque (Oehler).	Tétrazoditolyle + 1 mol. métaoxydiphénylamine + et 1 mol. d'amidonaphtol sulfoné H.	$CH^3.C^6H^3-Az=Az-C^6H^3 < AzH-C^6H^5\ (1),\ OH\ (3)$ | $CH^3.C^6H^3-Az=Az-$[Amido N.H]	Couleur subs tantive.
Naphtazurine (Oehler).	Tétrazoditolyle + 1 mol. de dioxynaphtaline 2-6 + 1 mol. amidonaphtol disulfoné H.	$CH^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < OH\ (2),\ OH\ (6)$ | $CH^3-C^6H^3-Az=Az-$ [Amido N.H]	Couleur subs tantive.
Azo-Orangé (Durand et Huguenin).	Copulation du dérivé tétrazoïque de la nouvelle base, obtenue avec formaldéhyde et benzidine + 2 mol. acide salicylique.	$AzH-C^6H^4-C^6H^4-Az=Az-C^6H^3 < OH,\ COOH$ | CH^2 | $AzH-C^6H^4-C^6H^4-Az=Az-C^6H^3 < OH,\ COOH$	Teint directe ment le coton orangé.
Métazurine brillante VV (Durand).	Dérivé de la base obtenue avec formaldéhyde et dianisidine : on copule son tétrazoïque avec 2 mol. d'-α-sulfo-α-naphtol.	$OC^2H^5\ \ OC^2H^5$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < OH\ (1),\ SO^3Na\ (4)$ | CH^2 | $OC^2H^5\ \ OC^2H^5$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < OH\ (1),\ SO^3Na\ (4)$	Teint le coto en bleu verdâtr
Azopurpurine 4B (Durand).	Provient de la base obtenue avec formaldéhyde et tolidine ; on diazote et copule avec 2 moléc. d'acide naphtionique.	$CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < AzH^2\ (1),\ SO^3Na\ (4)$ | CH^2 | $CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < AzH^2\ (1),\ SO^3Na\ (4)$	Couleur subs tantive analogu à la benzopurpu rine.
Jaune Mékong (Durand).	Copulation du dérivé tétrazoïque de la base précédente avec 2 mol. d'acide salicylique.	$CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^6H^3 < OH,\ COONa$ | CH^2 | $CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^6H^3 < OH,\ COONa$	Couleur subs tantive analogu à la chrysamin
Azo-Parme (Durand).	Même base et 2 mol. d'-α-sulfo-α-naphtol.	$CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < OH,\ SO^3Na$ | CH^2 | $CH^3\ \ CH^3$ $AzH-C^6H^3-C^6H^3-Az=Az-C^{10}H^5 < OH,\ SO^3Na$	Couleur subs tantive.
Jaune Foulon (Dahl).	Diazo d'une β-naphtylamine sulfonée (?) + acide salicylique.	$C^{10}H^6 < So^3Na,\ Az=Az-C^6H^3 < OH,\ COONa$	Teint la lai chromée en jau analogue au bo jaune.
Brun au chrome (Geigy).	Diazo de α-paramidophénol disulfoné + pyrogallol.	$C^6H^2 < (So^3H)^2,\ OH,\ Az=Az-C^6H^2(OH)^3$	Se fixe sur mo dants de chron en brun.

[...]osphine nouvelle (Cassella).	Diazo de paradiméthylamidobenzylamidobenzène + résorcine.	$CH^2.Az(CH^3)^2$ — (noyau benzénique) — $Az{=}Az{-}C^6H^3 \langle {OH\ (1) \atop OH\ (3)}$	Donne des nuances genre phosphine.
[...]rangé au tannin (Cassella).	Diazo de paradiméthylamidobenzylamidobenzène + β-naphtol.	$CH^2.Az(CH^3)^2$ — (noyau benzénique) — $Az{=}Az\ \ C^{10}H^6.OH^2\ (\beta)$	Teint en orangé le coton mordancé au tannin.
Nitrophénine [...]layton A. Comp.).	Diazo de nitraniline + déhydrothiotoluidine sulfonée.	$C^6H^4 \langle {AzO^2 \atop Az{=}Az[CH^3.C^6H^3 \langle {Az \atop S} \rangle C.C^6H^3 \langle {So^3H \atop AzH^2}]}$	Teint en jaune le coton non mordancé.
[...]uge Nitrosamine (Badische)	Action de la soude sur le dérivé diazoïque de la paranitraniline.	AzO^2 — (noyau benzénique) — $\langle {H \atop AzO}$	Se transforme sous l'influence des acides en dérivé diazoïque de la paranitraniline produit employé pour la production directe d'azoïques sur fibres.
		5° Couleurs diverses	
Sel d'Indigo (Kalle).	Combinaison bisulfitique de l'o-nitrophényllactocétone.	$C^6H^4 \langle {CH(OH){-}CH^2{-}CO{-}CH^3 \atop AzO^2\ (+\ NaHSo^3)}$	Se transforme en indigo par un traitement alcalin.
Oxyphénine [...]layton A. Comp.).	Oxydation de déhydrothiotoluidine sulfonée.		Teint en jaune le coton, la laine et la soie.
Curcumine S (Leonhardt). **Jaune direct** (Kalle).	Condensation de nitrotoluène sulfoné en milieu sodique.	$CH{-}C^6H^3 \langle {So^3Na \atop AzO}$ ‖ $CH{-}C^6H^3 \langle {AzO \atop So^3Na}$	Teint le coton directement.
[...]rangé Mikado (Leonhardt).	Condensation de nitrotoluène sulfoné en milieu sodique.	$CH{-}C^6H^3 \langle {So^3Na \atop Az}$ ‖ $CH{-}C^6H^3 \langle {Az \atop So^3Na}$ (Az ‖ Az)	Teint le coton directement.
[...]angé Chicago G (Geigy).	Condensation de benzidine avec paranitrotoluène sulfoné en présence de soude.	$C^6H^4.Az \langle {Az{-}C^6H^3 \langle {So^3Na \atop CH} \atop Az{-}C^6H^3 \langle {CH \atop So^3Na}}$ (CH ‖ CH) — $C^6H^4\ AzH^2$	Teint le coton directement.

CAOUTCHOUCS MANUFACTURÉS

Sur la vulcanisation du caoutchouc (1).

Par **M. Carl-Otto Weber.**

(*The Journal of the Soc. of. Ch. Ind.*, 1894, p. 11.)

La nature chimique du caoutchouc n'est guère mieux connue aujourd'hui qu'elle ne l'était il y a une soixantaine d'années après les travaux de Gregory (*J. f. pr. Chemie.* 9, p. 387) qui, le premier, a examiné les produits de la distillation sèche de cette substance, et reconnu qu'ils se composent d'un mélange d'hydrocarbures, dont les points d'ébullition varient de — 18° à + 360°C. Ces expériences ont été répétées depuis par Dalton (*ibid.*, 10, p. 131), Himly (*Clan. Chem.* 16, p. 161), Williams (*Phil. Trans.* 1860, p. 241), et en dernier lieu par Bouchardat (*Compt. rend.* 87, p. 654 et 89, p. 361 et 1117). Elles ont montré que ces hydrocarbures appartiennent à la classe des terpènes ou polyterpènes.

Les points les plus importants qu'aient fait découvrir ces investigations sont, sans contredit, la découverte de l'isoprène C^5H^8 (hémiterpène), et la constatation que la majeure partie des produits de la distillation sèche du caoutchouc est constituée par un hydrocarbure bouillant entre 168 et 176°C, que l'on a reconnu identique au di-isoprène ou dipentine, terpène très voisin du citrène.

L'isoprène nous apparaît aujourd'hui comme le plus intéressant des produits de la distillation sèche du caoutchouc, comme le carbure générateur de cette substance. Bouchardat a observé en effet, qu'en le chauffant en tubes scellés à 300° environ, ou en le traitant par l'acide chlorhydrique fumant, il peut être reconverti en caoutchouc. Tilden (*J. Chem. Soc.* 45, p. 410) a obtenu de l'isoprène, en faisant passer des vapeurs d'essence de térébenthine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge faible, et il a découvert plus tard (*Chem. News* 65. p. 265) que ce composé se polymérise spontanément avec le temps, en formant du caoutchouc.

Je puis confirmer cette observation, sous la réserve toutefois que l'isoprène avec lequel j'ai opéré provenait de la distillation sèche du caoutchouc. Ayant abandonné pendant environ 9 mois 300 grammes de cette substance, je l'ai trouvée métamorphosée en une masse visqueuse, de la consistance d'une mélasse, qui, traitée par l'alcool méthylique, a abandonné un corps solide, spongieux, de couleur à peu près blanche. Ce corps, après dessiccation, avait pris une couleur brune légère, et offrait toutes les propriétés du caoutchouc naturel. L'alcool méthylique contenait environ 82 grammes d'une huile épaisse bouillant vers 245°, et fixant du brome pour former un tétrabromure. Le caoutchouc obtenu pesait 211 grammes.

On peut espérer sans doute qu'on arrivera à fabriquer le caoutchouc artificiellement, au moyen de l'isoprène, bien que l'obtention économique de ce carbure ne semble pas aujourd'hui chose aisée, et que, d'une autre part, nous ne connaissions pas encore le moyen de le transformer intégralement en caoutchouc.

Les produits accessoires de sa polymérisation consistent en dipentine et en polyterpènes, ne différant pas beaucoup d'autres terpènes naturels, et n'ayant, par suite, qu'une faible valeur.

Actuellement, d'ailleurs, la constitution même de l'isoprène n'est pas encore établie. Tout ce que nous en connaissons, c'est l'existence de deux liaisons éthyléniques qui font de ce carbure un dérivé de l'allène : $CH^2 = C = CH^2$ ou du vinyléthylène $CH^2 = CH - CH = CH^2$.

La dipentine aussi contient deux liaisons éthyléniques, comme le prouvent ses réactions avec l'acide chlorhydrique, seul ou associé au chlorure de nitrosyle.

Comme l'isoprène se polymérise aisément en dipentine, et que, des quatre liaisons éthyléniques des deux molécules d'isoprène condensées en dipentine, nous n'en trouvons plus que deux dans le produit polymérisé, il est évident que la condensation s'est effectuée aux dépens d'une liaison éthylénique dans chacune des deux molécules d'isoprène.

Il n'est pas douteux que l'isoprène soit susceptible de former divers produits de polymérisation plus avancée ; ainsi, l'on connaît depuis longtemps $C^{15}H^{24}$ et $C^{20}H^{32}$. L'huile provenant de la polymérisation spontanée de l'isoprène (82 grammes) contient environ 20 0/0 de dipentine ; le reste est un mélange de deux substances que je n'ai pas réussi à séparer par distillation fractionnée. La dépression cryoscopique indique que ce mélange contient des produits de polymérisation avancée : $C^{35}H^{56}$ et $C^{40}H^{64}$.

L'existence de ces produits de condensation de l'isoprène de la formule des terpènes ou polyterpènes, et les résultats de la combustion du caoutchouc conduisant aux rapports empiriques $C^{10}H^{16}$, ont porté à envisager le caoutchouc comme un terpène ou plus probablement un polyterpène $(C^{10}H^{16})^n$.

(1) Voir aussi *Moniteur Scient*, année 1893, pages 410, 698, 706.

D'après Gladstone et Hibert (*J. C. S.* 1888, p. 679) la molécule du caoutchouc supposée $C^{10}H^{16}$ contiendrait trois paires d'atomes de carbone liés par la double saturation éthylénique ; ils basent cette hypothèse sur l'existence du dérivé chloré $C^{10}H^{14}Cl^{8}$, qui correspond au produit d'addition $C^{10}H^{16}Cl^{6}$. Comme nous ne connaissons encore aucun terpène à trois liaisons éthyléniques, il me parait prématuré de ranger le caoutchouc dans la classe des terpènes. Tous les faits que nous avons rappelés différencient au contraire assez nettement ce composé des terpènes ou polyterpènes actuellement étudiés.

Ce que nous savons de précis touchant le caoutchouc, c'est qu'il prend naissance par polymérisation de l'isoprène, et que son poids moléculaire est de beaucoup supérieur à $C^{10}H^{16}$. Dans ces conditions, il semble préférable de décrire le caoutchouc comme un poly-isoprène ou polyprène $(C^5H^8)^n$.

Ce qu'il nous importe de retenir avant tout, c'est que le caoutchouc est un hydrocarbure non saturé, et que nous devons tenir compte de ce fait primordial aussi bien dans l'étude chimique de cette substance, que dans son traitement industriel, pour l'interprétation des modifications qu'il subit sous l'influence des divers réactifs.

En fait de traitements chimiques, le caoutchouc n'est soumis aujourd'hui, dans les manufactures, qu'à celui connu sous le nom de vulcanisation, qui consiste dans l'action sur l'hydrocarbure, du soufre, à une température supérieure au point de fusion de ce métalloïde, ou dans celle du chlorure de soufre, à froid (1).

Les réactions chimiques qui se passent dans ce traitement ont été à peine étudiées, encore moins expliquées d'une manière satisfaisante. Les auteurs des travaux parus dans les publications spéciales à l'industrie du caoutchouc sont tous plus ou moins indécis sur cette question ; ils décrivent la vulcanisation comme résultant d'une « absorption » de soufre, mais négligent de dire ce qu'ils entendent au juste par ce mot. Ils constatent qu'en se vulcanisant, le caoutchouc *absorbe* environ 2 °/₀ de soufre, mais ils ne s'entendent pas sur la nature de cette absorption.

Ils s'accordent encore moins sur la nature de la vulcanisation au chlorure de soufre. Pour les uns, elle résulte d'une absorption de soufre par la gomme; d'autres assurent au contraire que l'action vulcanisante du chlorure de soufre est due exclusivement au chlore qu'il contient, un auteur allant même jusqu'à dire que le chlorure de soufre n'est en réalité que du chlore sous une forme diluée. Des indications contradictoires appuyées sur des faits méritent toujours d'être prises en considération ; malheureusement, dans l'espèce, les preuves expérimentales sont des deux côtés très insuffisantes. D'ailleurs, les réactions proposées pour expliquer la vulcanisation au point de vue chimique, sont de nature si insolite, qu'il est impossible de les concilier avec ce que nous savons des lois et des faits qui dominent la chimie organique. Quelques brefs extraits de la littérature spéciale suffiront à montrer combien les idées sont peu fixées actuellement sur ce sujet.

Une première constatation nous étonne : plusieurs auteurs s'accordent à décrire la vulcanisation comme un phénomène de substitution, bien que la description qu'ils en donnent ne s'accorde nullement avec les apparences bien connues des substitutions dans les composés organiques. Ainsi, Burghardt, (*Thorpe. Dict. of. appl. Chem.*, vol. II, p. 312) parlant de la vulcanisation par le soufre, s'exprime ainsi : « Elle consiste, suivant toutes probabilités, en une modification de la résine du caoutchouc, due à la production d'un « composé sulfuré », une certaine quantité d'hydrogène du caoutchouc étant remplacée par du soufre ».

Burghardt oublie entièrement, que dans ce cas, il devrait se dégager de l'hydrogène sulfuré ; or, il est bien constaté que dans la vulcanisation en petit comme en grand, il ne se dégage pas trace d'hydrogène sulfuré, encore moins d'hydrogène libre (2).

Terry (*J. of. the S. of. Ch. Industry.* 1892, p. 970) regarde aussi la vulcanisation comme un phénomène de substitution, accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré ; mais il ne dit pas de quelle manière et dans quelles circonstances il a observé la formation de ce gaz. Cet auteur émet aussi des vues très particulières sur le rôle de l'oxyde de plomb dans la vulcanisation. Cet oxyde est ajouté dans le but de fixer l'excès de soufre qu'on est obligé

---

(1) On a proposé, à la vérité, de vulcaniser la gomme au moyen du chlorure de soufre en vapeurs, c'est-à-dire à une température plus élevée que d'ordinaire ; ce procédé a été en vogue pendant quelque temps en Amérique. Néanmoins, on peut dire que la propriété caractéristique du chlorure de soufre à l'égard du caoutchouc est de le vulcaniser *à froid* en solution diluée dans des solvants indifférents, comme le sulfure de carbone, la benzine, ou les carbures légers du pétrole.

(2) Cette assertion est trop absolue. Il est facile de prouver directement la formation d'hydrogène sulfuré pendant la vulcanisation à chaud. D'ailleurs, plusieurs auteurs ont signalé la disparition dans le produit vulcanisé d'une petite proportion du soufre qui peut aller jusqu'à 8 et 10 0/0 du soufre primitivement mélangé à la gomme. On ne peut s'expliquer ce fait qu'en admettant que le soufre manquant s'est dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré. Nous admettons toutefois qu'il s'agit là d'une réaction secondaire, et notre observation n'enlève rien à l'argumentation de l'auteur. (Traducteur.)

d'ajouter dans la pratique pour vulcaniser le caoutchouc, excès qui serait nuisible à la bonne conservation des articles manufacturés, s'il restait à l'état libre dans la gomme.

Terry remarque qu'aucun autre oxyde ne peut remplacer la litharge pour cet usage, et ceci l'amène à dire que : « Ce fait est dû à ce que la chaleur de formation de beaucoup de sulfures métalliques est supérieure au point de fusion du soufre, et nous devons considérer le sulfure de plomb comme le seul qui puisse prendre naissance dans les conditions ordinaires de la vulcanisation ». Que comprendre à cela ? Sinon que Terry s'est fait une notion spéciale de l'expression « chaleur de formation », qu'il considère comme une quantité comparable à la température.

A ce que nous venons de dire se bornent actuellement nos connaissances sur le procédé de vulcanisation sèche par le soufre. Les notions que nous avons de la vulcanisation dite *à froid* par le chlorure de soufre, sont encore plus confuses.

Fawsitt (*J. of. the Soc. of. Ch. Ind.* 1886, p. 638) prétend que la vulcanisation consiste aussi dans ce cas, en une substitution du soufre à l'hydrogène qui s'échapperait en nature, à l'état de gaz. Il laisse à l'imagination du lecteur le soin d'expliquer ce que devient le chlore du chlorure de soufre.

Tout en adoptant la manière de voir de Fawsitt, Burghardt lui donne une forme plus rationnelle, en admettant que l'hydrogène déplacé est fixé par le chlore, et se dégage à l'état d'acide chlorhydrique. Thomson (*Industries*, 9939) émet une opinion diamétralement opposée. Pour lui, ce n'est ni le soufre, ni l'un de ses composés, qui est l'agent de la vulcanisation à froid, c'est le chlore ; la gomme vulcanisée au chlorure de soufre ne contient que de petites quantités de soufre à l'état d'impuretés, tandis qu'on y trouve une notable proportion de chlore ; c'est également ce que l'on constate pour les huiles transformées en substituts du caoutchouc, en factices, sous l'influence du chlorure de soufre (Voir les études de Henriquès sur ces factices. — *Moniteur Scient.*, 1893, p. 706).

Cependant, Thomson ne dit pas qu'il ait réussi à vulcaniser du caoutchouc, au moyen du chlore seul, ou à produire un factice par l'action du chlore sur une huile grasse appropriée.

Les résultats de Thomson méritaient d'être accueillis avec d'autant plus de réserve, qu'ils s'appuient sur une méthode d'analyse fort défectueuse, à mon avis. Celle-ci consiste à fondre la gomme avec de la potasse caustique, à dissoudre le produit de la fusion dans l'eau, à oxyder les « produits sulfurés inférieurs » par l'eau oxygénée, et à précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On peut être surpris de ce que Thomson ait réussi à trouver du soufre dans ces composés par ce moyen ; dans tous les cas, avant d'appliquer cette méthode à l'analyse de ces composés inconnus, il eût été prudent d'éprouver sa valeur par des analyses d'essai d'hydrocarbures sulfurés. Cependant l'étrangeté des résultats avancés par Thomson n'a frappé aucun des expérimentateurs qui se sont occupés postérieurement de la question. Les vues de Thomson paraissent avoir été adoptées par Terry, qui s'exprime au sujet de la vulcanisation au chlorure de soufre, de la manière suivante :

« En ce qui concerne l'action de ce composé (le chlorure de soufre), je crois qu'on ne « peut douter qu'elle soit due au chlore, et quoique la totalité de son soufre doive aussi né- « cessairement être absorbée par la gomme, ce soufre ne prend aucune part à la réaction. « Le soufre n'exerce à froid aucune action sur la gomme, et le chlorure de soufre doit être « envisagé comme du chlore sous une forme diluée. L'action du chlore, sous quelque forme « qu'on l'applique, peut être mesurée par la quantité d'acide chlorhydrique formé, etc. ».

Ceci revient à dire que, puisque le soufre n'a pas d'action sur la gomme à froid, et que le chlorure de soufre vulcanise précisément à froid, le soufre de ce chlorure ne peut prendre aucune part à la vulcanisation. La critique d'un pareil argument nous entraînerait bien loin ; rappelons seulement que le plus simple traité de chimie élémentaire fourmille d'exemples de corps simples, en apparence inertes, qui, dans certaines de leurs combinaisons, développent une grande activité chimique.

De la fin du passage cité, nous retiendrons que l'auteur considère aussi la vulcanisation au chlorure de soufre comme un phénomène de substitution.

D'après cette manière de voir, la vulcanisation au moyen d'une molécule de chlorure de soufre (135 parties), ne fixe dans la gomme qu'un atome de chlore (35,5 parties). Il est difficile de comprendre comment Terry n'a pas essayé de prouver par expérience la justesse de cette vue, en dosant le chlore fixé par la gomme vulcanisée, au moyen d'un poids connu de chlorure de soufre.

L'explication que donne le même auteur de l'action du nouvel agent vulcanisant de Fawsitt, l'iodure d'antimoine, n'est pas plus satisfaisante. Il dit :

« Autant que j'ai pu m'en rendre compte par moi-même, il me paraît certain que de l'hydrogène est remplacé par de l'iode.

Et, plus loin :

« La formation d'acide iodhydrique ne peut pas être invoquée comme une preuve qu'il y « a eu substitution dans la gomme, puisque de l'hydrogène peut être mis en liberté par l'action « du soufre présent. »

D'où nous devons conclure, d'abord, que l'iode peut se substituer à l'hydrogène des composés organiques, en formant de l'acide iodhydrique et, secondement, que le soufre peut se substituer à l'hydrogène, en mettant simplement celui-ci en liberté. Ces assertions sont en complète opposition avec tout ce que nous savons des lois de la substitution.

Ces citations résument à peu près tout ce que la littérature chimique nous apprend, touchant la vulcanisation du caoutchouc et, après examen critique, nous voyons qu'en réalité, on ne sait rien de la vulcanisation au soufre, pas plus que de la vulcanisation au chlorure de soufre. On en est encore à discuter des questions très simples, comme de savoir quel est le minimum de soufre indispensable pour la vulcanisation, ou si c'est le chlore ou le soufre, qui joue le rôle actif dans la vulcanisation au chlorure de soufre.

C'est pour éclairer ces points, et arriver à une conception plus exacte du mécanisme de la vulcanisation, que j'ai entrepris le travail dont j'expose ici les premiers résultats.

Historiquement, la vulcanisation au soufre a devancé la vulcanisation au chlorure de soufre. Toutefois, c'est sur cette dernière que j'ai fait porter, tout d'abord, mes investigations, par l'unique raison que les conditions expérimentales de la vulcanisation à froid se prêtent à un contrôle plus facile que celles du procédé à chaud.

I. *Vulcanisation au chlorure de soufre.*

L'action du chlorure de soufre sur les hydrocarbures a été peu étudiée. Est-il capable de réagir sur les carbures saturés ? La chose paraît douteuse, et nous ne connaissons aucune expérience sur ce sujet. Par contre, on a décrit quelques composés résultant de l'action du chlorure de soufre sur des hydrocarbures non saturés, composés d'autant plus intéressants, que nous avons affaire précisément, avec le caoutchouc, à un hydrocarbure non saturé.

En traitant l'éthylène et l'amylène par le chlorure de soufre, Guthrie (*An. d. Chem.* 113, p. 270), a obtenu les composés :

$(C^2H^4)^2\ S^2\ Cl^2$ — Chloro-sulfure d'éthylène.

$(C^5H^{10})^2\ S^2Cl^2$ — Chloro-sulfure d'amylène.

Ce sont tous deux des liquides huileux, lourds, qui cèdent facilement leur chlore à divers réactifs, sans changer de constitution. Il semble, au contraire, à peu près impossible de leur enlever le soufre sans détruire leur molécule ; en effet, on ne réussit à les désulfurer que par une oxydation énergique qui brise la molécule. Ces chlorosulfures sont des composés saturés ainsi constitués :

$$\begin{array}{l} Cl - CH^2 \\ \quad | \\ S - CH^2 \\ | \\ S - CH^2 \\ \quad | \\ Cl - CH^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Cl - C - C^2H^5 \\ \quad | \\ S - CH - CH^3 \\ | \\ S - CH - CH^3 \\ \quad | \\ Cl - C - C^2H^5 \end{array}$$

Nous observons tout d'abord que ces composés sont de simples produits d'addition du carbure éthylénique et du chlorure, de soufre, fait d'une importante signification, si nous nous rappelons que le caoutchouc doit être envisagé chimiquement comme un poly-isoprène (polyprène), et que l'isoprène lui-même est une des cinq pentines isomériques dérivant elles-mêmes de cinq amylènes isomériques. (Ceci n'est pas exact, puisque de l'amylène normal-1, on peut dériver trois pentines, 1-4, 1-3 et 1-2 pentadiène. — Note du traducteur).

Ces chlorosulfures sont donc des composés parfaitement saturés ; mais on voit que la caractéristique de l'action du chlorure de soufre sur les hydrocarbures non saturés, n'est pas seulement la formation de dérivés chlorosulfurés saturés : cette action détermine de plus une condensation, une conjugaison de deux molécules de l'hydrocarbure par l'intermédiaire d'un double atome de soufre. Aussi longtemps que ce double atome demeure dans la molécule avec sa fonction caractéristique, celle-ci conserve ses caractères généraux, même alors que nous en enlevons le chlore, ou d'autres éléments ou radicaux substitués.

Les produits de l'action du chlorure de soufre sur les triglycérides des acides gras non saturés, sur les huiles, sont, suivant toutes les apparences, des composés du même ordre. Il a été impossible jusqu'ici, d'isoler de ces produits des individus chimiques bien définis, sans doute à cause de leur complète insolubilité dans tous les solvants. Cependant, on sait aujourd'hui que ces composés, qui sont largement employés comme substituts du caoutchouc, contiennent à la fois du soufre et du chlore.

Cela résulte des études d'Ulzer et Horn (*Mittheil. d. tech. Gewerbemuseums* 1890 p. 43) et de celles toutes récentes de Henriquès (*Monit. Scient.* 1893 p. 706). Ce dernier a prouvé que les *factices* employés dans l'industrie du caoutchouc, contiennent du soufre et du chlore dans les mêmes rapports que le chlorure de soufre. Ces résultats sont en complet désaccord

avec ceux de Thomson ; mais nous avons déjà dit que ces derniers ne pouvaient être soutenus sérieusement, en raison de la méthode d'analyse plus que douteuse sur laquelle ils s'appuient.

Bien que limitées, nos connaissances actuelles sur l'action du chlorure de soufre sur les hydrocarbures non saturés, nous donnent de précieuses indications sur l'action chimique à laquelle correspond la vulcanisation du caoutchouc. Il m'a paru indispensable d'étudier cette vulcanisation dans des conditions telles, que toute la gomme mise en expérience participât à la réaction de la même manière et au même degré, et de conduire l'expérience de façon à prévenir toute réaction secondaire due aux impuretés de la matière employée. Ces conditions n'ont pas été observées dans les expériences antérieures publiées sur ce sujet. Les auteurs se sont contentés d'immerger des bandes de caoutchouc dans des solutions de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone. Quelque minces que puissent être les bandes ainsi traitées, il reste douteux qu'elles soient transformées en un composé homogène, déjà par cette raison qu'il est impossible de s'en assurer. Ensuite, au moment où l'on extrait les bandes de la solution de sulfure de carbone, ce solvant se volatilise, et une condensation d'humidité se produit aussitôt. L'excès du chlorure de soufre qui était contenu dans la solution sulfocarbonique adhérente à la bande de caoutchouc, se décompose au contact de l'eau condensée, et forme du soufre libre et de l'acide chlorhydrique.

J'ai opéré de la manière suivante : 50 grammes de caoutchouc Para, de la meilleure qualité, purifié par précipitation fractionnée de sa solution chloroformique, au moyen de l'alcool, ont été dissous dans 1 litre de benzine pure, rectifiée sur du sodium. Cette solution a été passée à travers un filtre à plis dans un entonnoir à filtration chaude, et la liqueur, parfaitement limpide, a été additionnée d'une solution de 50 grammes de chlorure de soufre récemment distillé, dans 200 cc. de benzine pure. On a aussitôt agité vivement, après avoir relié le flacon avec un petit manomètre à mercure. Après cinq minutes environ, la réaction se déclare ; la liqueur prend une apparence gélatineuse ; elle s'épaissit peu à peu, et se convertit au bout d'une vingtaine de minutes en une gelée moyennement consistante. La température, durant ce temps, s'est élevée de 4°C. Mais, lorsque, après refroidissement, elle est revenue à son point de départ, le manomètre n'indique aucune pression dans l'appareil. On n'observe, d'ailleurs, durant le cours de l'opération, aucune trace de dégagement gazeux, et la masse reste limpide du commencement à la fin de l'expérience. Celle-ci a été répétée plusieurs fois avec des résultats identiques.

On ne peut plus douter, d'après cela, que l'observation de Fawsit, d'un dégagement d'hydrogène dans cette réaction, soit erronée ; il en est de même des assertions de Burghardt, de Terry et de Thomson, touchant la production du gaz chlorhydrique. Le dégagement d'hydrogène est, dans l'espèce, une impossibilité chimique ; quant à la formation d'acide chlorhydrique, on l'observe, en effet, lorsqu'on n'a pas desséché avec soin le caoutchouc, et la benzine employée à le dissoudre. Dans ce cas, elle est due tout simplement à la décomposition du chlorure de soufre par l'eau, et n'a rien à voir avec la réaction qui se passe entre le chlorure de soufre et le caoutchouc.

Le produit de la réaction a été traité de la manière suivante : — La gelée formée étant insoluble dans tous les dissolvants usuels, — j'entends ceux qui ne pouvaient décomposer l'excès de chlorure de soufre employé — on la place dans une poche de calicot fin que l'on exprime dans la benzine. Par ce moyen, la gelée se convertit sans trop de difficulté, en passant à travers les mailles du tissu, en une pulpe formée de fins flocons, tandis que l'excès de chlorure de soufre se dissout dans la benzine. Il est à peine nécessaire d'observer que la benzine employée pour cette opération doit être absolument sèche, pour éviter la décomposition du chlorure de soufre. On jette maintenant sur filtre, et on lave à la benzine chaude, jusqu'à ce que la liqueur qui passe soit exempte de toute trace de chlorure de soufre. Le résidu est soigneusement exprimé entre des doubles de papier à filtrer, puis passé dans un extracteur Soxhlet où, pendant 12 heures, on l'extrait au sulfure de carbone pur. Le produit, tout imprégné de sulfure de carbone, est ensuite délayé dans de l'alcool absolu et porté au bain-marie ; l'alcool distille en entraînant le solvant, et l'on chauffe, jusqu'à ce que le liquide condensé ne donne plus la réaction du sulfure de carbone avec la phénylehydrazine. On jette alors sur filtre, on exprime et sèche dans le vide. Le produit se présente en petits grains fins, d'un blanc un peu teinté de jaune, friables. Si l'on néglige de débarrasser à fond la substance de benzine ou de sulfure de carbone, elle se dessèche en masses cornées, qu'il est impossible de réduire en poudre.

La substance ainsi obtenue est complètement insoluble dans tous les solvants usuels. Les uns la laissent absolument intacte, tels les alcools méthylique, éthylique, la glycérine, l'acétone, l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle ou d'amyle, l'acide acétique cristallisable ou l'anhydride acétique ; d'autres la gonflent plus ou moins ou la rendant transparente, comme les

hydrocarbures du goudron, benzène, toluène, etc., le chloroforme, le sulfure et le tétrachlorure de carbone, les terpènes, le cymène, et les huiles essentielles. Mais aucun de ces liquides n'en dissout la plus faible trace à froid. En chauffant pendant longtemps au dessus de 140°C, il y a dissolution plus ou moins complète avec le mésitylène, le cumène, le cymène, les hydrocarbures lourds du pétrole et tous les terpènes (Voir Henriquès, *loc. cit.*); mais il est très probable que ce n'est pas la substance inaltérée qui se dissout, mais bien ses produits de décomposition, sous l'action de cette température élevée. Cette conclusion est fortifiée par le fait que, séchée à l'étuve au-dessus de 80°C, la substance se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il n'est, du reste, pas possible de l'extraire des solutions obtenues à 140°, avec ses caractères primitifs.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	I	II	Calcul pour $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$
C..........	43.61	43.51	44.28
H..........	6.21	6.14	5.90
S..........	23.88	23.81	23.62
Cl..........	25.97	26.11	26.19

Cette substance contient donc le soufre et le chlore dans les mêmes rapports que le chlorure de soufre; c'est le fait déjà constaté pour les produits dérivant de l'action du chlorure de soufre sur l'éthylène, l'amylène, et sur les triglycérides des acides gras non saturés (factices).

Nous pouvons conclure de là que le produit de la vulcanisation du caoutchouc par le chlorure de soufre est un chlorosulfure de polyprène, résultant de la combinaison intégrale, de l'addition des deux corps.

Comme je l'ai dit, le chlore s'élimine facilement de ce composé sous forme d'acide chlorhydrique ; il suffit, pour cela, de le chauffer entre 80 et 120° C. à sec. La réaction est plus nette par ébullition avec la potasse alcoolique. Elle est analogue, dans ce cas, à celle que Henriquès a observée, en traitant par la potasse alcoolique les factices au chlorure de soufre ; on obtient des acides gras non saturés, contenant encore du soufre, mais plus de chlore. L'élimination du chlore, à l'état d'acide chlorhydrique, des nitrosochlorures des terpènes, est encore une réaction du même ordre:

```
          C³H⁷                              C³H7
           |                                 |
           CH                                CH
        /      \                          /      \
   CH              CH²               CH              CH
    |                |                |    \    /     |
    |                |      =         |      X        |       +     HCl
    |                |                |    /    \     |
 Cl.CH              CH               CH              CH
        \      /                          \      /
           C                                 C
         /   \                             /   \
      OAz     CH³                       OAz     CH³
```

L'analyse du chlorosulfure de polyprène, bouilli pendant plusieurs heures avec la potasse alcoolique, a donné les résultats suivants :

	I	II	Calculé pour $C^{10}H^{14}S^2$
C..........	59.88	59.93	60.60
H..........	7.21	7.47	7.07
S..........	32.11	32.04	32.22

Nous avons donc affaire à un sulfure de polyprène, tout le chlore du chlorosulfure ayant été éliminé.

Admettons pour un instant, comme le prétendent Thomson et Terry, que c'est le chlore du chlorure de soufre qui agit comme vulcanisant. Nous devons nous attendre dès lors à ce que le sulfure de polyprène, ayant perdu son chlore, soit dépourvu des propriétés spécifiques de la gomme vulcanisée, et diffère, par des caractères bien tranchés, du chlorosulfure de polyprène. Or, c'est précisément le contraire qui a lieu; le sulfure ressemble à tel point au chlorosulfure, que l'analyse seule a pu déceler la transformation subie par ce dernier sous l'influence de la potasse alcoolique. Comme le chlorosulfure, le sulfure est absolument insoluble

dans les solvants neutres, et, comme lui, manifeste une grande indifférence aux agents chimiques.

Ainsi, le chlore du chlorosulfure de polyprène peut être enlevé sans difficulté, et sans que les caractères du composé en soient affectés; au contraire, toutes les tentatives pour éliminer le soufre restent vaines, à moins qu'elles n'aboutissent à la destruction concomitante de la molécule. Ces observations résolvent d'une manière définitive la question de savoir si l'action vulcanisante du chlorure de soufre est due au chlore ou au soufre de ce composé, puisque nous constatons que le caoutchouc conserve ses caractères de vulcanisation, qu'il y ait du chlore ou non. Bien que le chlore et le soufre du chlorure agissent simultanément sur la gomme, c'est au soufre seul que doit être attribuée l'action vulcanisante.

L'étude des dérivés halogénés du caoutchouc confirme pleinement cette assertion; car, si ces composés offrent quelque ressemblance extérieure avec le caoutchouc vulcanisé, ils s'en distinguent nettement par leur grande et complète solubilité dans la benzine ou dans le chloroforme. De plus, ils n'offrent, à aucun degré, la grande stabilité chimique de la gomme vulcanisée, et perdent facilement l'élément halogène dans des conditions très variées. Je me propose d'examiner ces dérivés halogénés dans un prochain mémoire.

Les analyses précitées assignent au chlorosulfure et au sulfure les formules respectives $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ et $C^{10}H^{16}S^2$. Ces formules représentent-elles, en réalité, les poids moléculaires de ces composés? Question intéressante, mais bien difficile à trancher, car tous les moyens qui d'habitude conduisent à la détermination de ces facteurs, sont inapplicables dans ce cas. Ces composés ne sont pas volatils sans décomposition, et ils ne se dissolvent dans aucun solvant neutre. Cependant, un ensemble de raisons chimiques porte à croire que ces formules sont bien inférieures aux poids moléculaires réels du chlorosulfure et du sulfure de polyprène; si on les acceptait ainsi, le caoutchouc lui-même serait représenté par $C^{10}H^{16}$, ce qui est inadmissible, comme nous allons le voir.

J'ai parlé précédemment des produits d'addition de l'éthylène ou de l'amylène avec le chlorure de soufre, et montré que ces produits résultent de la condensation de deux molécules de l'hydrocarbure par l'intermédiaire d'un double atome de soufre. Le schéma :

```
 \/  \/
S — C — CCl
|
S — C — CCl
 /\  /\
```

exprime la forme générale de ces composés. Conséquemment, en faisant agir le chlorure de soufre sur des terpènes, nous obtiendrons des composés dont la molécule contiendra au moins 20 atomes de carbone.

Rappelons ici que Henriquès, dans sa remarquable étude sur l'analyse des caoutchoucs manufacturés (*Monit. Scient.*, loc. cit.), a traité deux bandes de gomme Para pure par immersion, dans une solution étendue de chlorure de soufre dans le sulfure de carbone. L'un des échantillons dans lequel l'analyse indiquait 5 °/₀ environ de soufre était survulcanisé, c'est-à-dire peu souple, déjà durci à demi; tandis que le second, qui contenait 0.5 °/₀ de soufre, était insuffisamment vulcanisé, et se resoudait encore à lui-même. Le chlorosulfure de polyprène, que nous avons décrit, contient 23.8 °/₀ de soufre, c'est-à-dire qu'il est formé de poids à peu près égaux de caoutchouc et de chlorure de soufre. Dans les fabriques de caoutchouc, on n'obtient jamais un produit de ce genre, une vulcanisation aussi avancée équivalant en pratique à la complète destruction du caoutchouc. Mais l'existence de ce produit à 23 °/₀ de soufre nous oblige à nous demander si le caoutchouc vulcanisé, dans la pratique, contenant un maximum de 5 °/₀ de soufre, représente un composé homogène ou une sorte de simple solution d'une proportion variable (20 °/₀ au plus) de chlorosulfure de polyprène $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ dans un excès de gomme inaltérée.

Pour décider ce point, j'ai institué les expériences suivantes :

Une solution de 5 grammes de Para pur, dans 1000 cc. de benzine pure, a été additionnée de 5 grammes de chlorure de soufre. En raison de l'extrême dilution des réactifs, la réaction a marché lentement, et ce n'est qu'au bout de trois heures environ que tout le chlorure de soufre avait disparu. La solution a été abandonnée à elle-même durant une nuit; le lendemain, on en a prélevé 400 cc. = 2 grammes de gomme, que l'on a traitée par l'alcool absolu; le chlorosulfure de polyprène séparé a été purifié par la méthode précédemment décrite. L'analyse a indiqué dans cette substance 23.78 °/₀ de soufre; elle représente donc, sans aucun doute, le chlorosulfure que nous connaissons, et nous pouvons conclure de cette expérience que, même dans des liqueurs très diluées, c'est le composé $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ qui prend naissance, à la condition, bien entendu, qu'il y ait en présence la quantité voulue de chlorure de soufre. Les 600 cc. de liqueur restants ont été mélangés à une solution de 22 gr. 5 de gomme Para pure, dans 200 cc. de benzine. Le caractère gélatineux de la liqueur a immédiatement changé; le mélange a pris l'aspect d'une solution ordinaire de gomme et, en le délayant dans un excès d'alcool absolu, il a fourni un volumineux précipité très dissemblable de celui que donne le chlorosulfure de polyprène. Ce précipité a été recueilli sur filtre, lavé

à plusieurs reprises à l'alcool absolu chaud, et séché dans le vide. La substance élastique, ainsi obtenue, a donné à l'analyse 4.96 °/₀ de soufre, soit un peu moins que n'en a trouvé Henriquès dans la bande de caoutchouc survulcanisé. Pour déterminer si cette substance offre les propriétés du caoutchouc vulcanisé ordinaire, on l'a mise à macérer dans de la benzine, où elle s'est complètement dissoute, dans l'espace de dix-huit heures, en une liqueur un peu trouble. Celle-ci a été étendue et filtrée à chaud. Il a passé une liqueur d'une parfaite limpidité, et il est resté sur le filtre un résidu qu'on a lavé à plusieurs reprises à la benzine chaude et finalement séché. Ce résidu s'est réduit ainsi en une masse blanchâtre, friable, du poids de 5 gr. 8, qui a donné à l'analyse 23.44 °/₀ de soufre. Cette substance représente donc la totalité du chlorosulfure de polyprène que nous avions mélangé à la solution de caoutchouc et, ce qui le confirme, c'est que la liqueur filtrée ne contient pas la plus petite trace de chlore ni de soufre.

Cette expérience donne la preuve concluante qu'un mélange de chlorosulfure de polyprène et de caoutchouc possède les propriétés qu'on pouvait prévoir pour une telle mixture, mais non celles du caoutchouc vulcanisé.

Nous pouvons en conclure aussi que le caoutchouc vulcanisé au chlorure de soufre, et contenant au maximum 5 °/₀ de soufre, est un composé homogène, dans ce sens que chaque molécule de caoutchouc présent est combinée à du soufre et à du chlore, et qu'il ne reste pas dans la masse de caoutchouc non combiné. Or, cela n'est possible que si la molécule du caoutchouc est de beaucoup supérieure à $C^{10}H^{16}$.

Il était important de vérifier cette conclusion, en montrant que de la gomme vulcanisée d'une façon homogène, avec une quantité de chlorure de soufre ne représentant pas plus de 5 °/₀ de soufre par rapport à la gomme, offre des propriétés distinctes de celles du mélange examiné ci-dessus. A cet effet, on a dissous 22 gr. 5 de Para fin dans 1000 cc. de benzine pure, ajouté 3 grammes de chlorure de soufre étendu de benzine, et vigoureusement agité. Presque aussitôt, la masse a commencé à épaissir, et la réaction a atteint son maximum après une quinzaine de minutes. Après quelques heures, on a divisé le mieux possible la gelée obtenue, délayé la pulpe formée dans l'alcool absolu, recueilli sur filtre, éliminé la benzine interposée par la méthode décrite plus haut, et finalement séché dans le vide. La substance sèche contient 5.11 °/₀ de soufre; elle est donc, sous ce rapport, semblable à la mixture de chlorosulfure de polyprène et de caoutchouc; mais elle en diffère par sa plus grande élasticité et rétractilité, et ensuite, essentiellement, par son absolue insolubilité dans tous les solvants. Mise à macérer pendant plusieurs semaines dans la benzine ou dans le chloroforme, elle y gonfle beaucoup, mais sans s'y dissoudre, comme le fait le chlorosulfure $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$. Il est donc évident que cette substance, à 5 °/₀ de soufre seulement, ne contient pas de caoutchouc non combiné, et que nous devons l'envisager comme un chlorosulfure distinct de $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$ à 24 °/₀ de soufre. La seule explication possible de ce fait, est que la molécule du caoutchouc contient un assez grand nombre de doubles liaisons éthyléniques, capables de réagir successivement avec le chlorure de soufre, de la manière indiquée :

```
 \/   \/
S — C — CCl
|
S — C — CCl
 /\   /\
```

chaque nouvelle molécule de chlorure de soufre ajouté produisant un nouveau lien semblable entre deux molécules de caoutchouc. Avec le nombre de ces liens dans la molécule du produit de la vulcanisation, la dureté et l'indifférence de ce produit augmentent. Cette observation me paraît d'un grand intérêt pour expliquer la préparation de l'ébonite, dont on ne sait à peu près rien encore.

Un simple calcul nous apprend qu'un produit de vulcanisation homogène, contenant 5 °/₀ de soufre, doit avoir un poids moléculaire d'environ 1.300, correspondant à peu près à un composé :

$$C^{100}H^{160}S^2Cl^2$$

formule que nous pouvons écrire plus exactement :

$$[C^{50}H^{80}]^2S^2Cl^2 \quad \text{ou} \quad C^{50}H^{80}\overset{Cl}{\Big\langle}\underset{S-S}{}\overset{Cl}{\Big\rangle}C^{50}H^{80}$$

en tenant compte du mécanisme de condensation que nous avons admis d'après l'ensemble des faits connus.

Prenant $C^{50}H^{80}$ ou $(C^{10}H^{16})^5$ comme molécule du caoutchouc, le chlorosulfure de polyprène doit s'écrire $[C^{50}H^{80}]^2S^2Cl^2$. Si nous calculons, dans cette hypothèse, la molécule du caoutchouc vulcanisé le plus simple, du premier chlorosulfure, nous trouvons que celui-ci doit contenir 4.20 °/₀ de soufre.

On a préparé un pareil produit en dissolvant 90 gr. 97 de Para pur dans 4 litres 500 de benzine pure et sèche, et ajoutant 9 gr. 03 de chlorure de soufre. La réaction s'est déclarée très

rapidement; la masse a été cependant abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures. Elle s'est transformée en une gelée ferme, sans la moindre apparence poisseuse. On l'a exprimée à travers un linge dans de l'alcool absolu, débarrassée de benzine d'après le procédé décrit plus haut, et séchée.

L'analyse a indiqué dans ce produit 4.26 0/0 de soufre et 4.71 0/0 de chlore. Il offre toutes les propriétés de la gomme bien vulcanisée, notamment une remarquable élasticité, et une grande indifférence aux changements de température. Au contact des solvants habituels, il se gonfle beaucoup, mais, même après une macération prolongée, il ne cède rien au solvant. D'après cela, nous pouvons affirmer qu'il ne contient pas de caoutchouc non combiné, et nous sommes conduits à lui attribuer la formule :

$$C^{100}H^{160}S^2Cl^2 \text{ ou mieux } (C^{50}H^{80})^2\ S^2Cl^2$$

Dans cette hypothèse, le chloro-sulfure de polyprène $C^{10}H^{16}S^2Cl^2$, que nous avons décrit plus haut, devient $(C^{50}H^{80})^2\ 10S^2Cl^2$. Si maintenant nous rapprochons les formules des deux chloro-sulfures, nous voyons que tous deux sont formés par la condensation de deux molécules de polyprène (caoutchouc) $C^{50}H^{80}$; mais ils diffèrent beaucoup par la proportion de chlorure de soufre, l'un en contenant dix fois plus que l'autre. Il n'est pas déraisonnable d'admettre, qu'entre ces deux chlorosulfures, il en peut exister huit autres, et si nous considérons les différences si tranchées de propriétés qui distinguent les deux chlorosulfures extrêmes, nous pouvons conclure que chacun des dix produits de vulcanisation, possibles d'après notre manière de voir, doit jouir de propriétés distinctes de celles des neuf autres. Il y aurait un grand intérêt pratique à déterminer exactement les propriétés spécifiques de chacun des dix produits de vulcanisation du caoutchouc. Il est évident que le degré de vulcanisation d'un caoutchouc manufacturé doit être varié et réglé suivant les divers usages auxquels il est destiné. Aucun fabricant ne méconnait cette vérité ; mais il semble que jusqu'ici, on ne lui ait pas accordé toute l'attention qu'elle mérite. Cela est dû sans doute, en grande partie, à ce que la nature intime de la vulcanisation était ignorée ou mal connue. Il en résulte que nos voies et moyens actuels, pour atteindre un même degré, fixe et défini de vulcanisation, sont encore très primitifs et incertains. Il faut convenir, en effet, que nos procédés de vulcanisation ne sont pas aujourd'hui au delà du point où les avaient portés les travaux de Goodyear, Hancock et Parkes. Il y a là certainement ample matière à perfectionnements.

Il n'entre pas dans le cadre de cette étude d'examiner plus à fond les propriétés et les applications pratiques des dix produits de vulcanisation sus-indiqués. Mon but n'était pas d'ailleurs de décrire de nouvelles méthodes pratiques de vulcanisation, mais bien d'étudier la question par le côté purement scientifique Je ferai seulement observer ici que la vulcanisation au chlorure de soufre n'a que des applications très limitées actuellement ; cet agent, en effet, ne peut être employé pour vulcaniser des objets de caoutchouc d'une certaine épaisseur, et même la vulcanisation homogène des feuilles de caoutchouc mince, est impossible avec un réactif dont l'action sur le caoutchouc est si rapide et énergique. Néanmoins, je me propose de montrer dans une prochaine étude que le procédé de vulcanisation de l'avenir peut être basé sur la théorie chimique de la vulcanisation au chlorure de soufre, développée dans ce mémoire.

Je ne me dissimule pas que cette innovation aura de grands obstacles à vaincre ; je ne les juge pas cependant insurmontables, et mes observations me permettent d'espérer que le procédé ordinaire au chlorure de soufre (traitement à froid) aussi bien que le procédé au soufre (à la chaleur sèche ou à la vapeur) pourront être remplacés par un procédé de vulcanisation plus rationnel ; il me semble même probable que ce procédé pourra se substituer au traitement à chaud pour la fabrication de l'ébonite. De toutes façons, je n'hésite pas à dire que la vulcanisation au soufre, telle qu'on la pratique à présent, est un procédé excessivement primitif, imparfait et antiscientifique, qui ne subsiste encore qu'en raison de notre ignorance de la chimie du caoutchouc.

Le poids moléculaire du caoutchouc $C^{50}H^{80}$, déduit par des considérations inusitées, de l'étude des chlorosulfures de polyprène, ne peut, cela se comprend, être accepté qu'à titre provisoire, jusqu'à ce que l'on ait réussi à le fixer par une des méthodes connues pour la détermination des poids moléculaires. A la vérité, Gladstone et Hibert ont essayé de le mesurer par la méthode du point de congelation ; mais la dépression observée était si faible que le poids moléculaire calculé de la sorte est égal au moins à cent fois celui d'un terpène normal $C^{10}H^{16}$. Il m'a paru intéressant de vérifier ce résultat, et de le contrôler par la méthode des points d'ébullition.

Les résultats que j'ai obtenus sont peu satisfaisants. Les écarts des points de congélation et d'ébullition observés avec des solutions de concentrations variées, sont si minimes, qu'on en calcule un poids moléculaire tout à fait fabuleux. Ceci tient sans doute à l'état colloïdal de

ces dissolutions ; on sait que Ludeking (*Ann. Phys. u Chem.*, 1888, p. 35 et 562) et Ostwald (*Lehrb. d. Algem Chemie*, 1885, p. 527) entre autres, ont montré que les solutions de substances colloïdales donnent d'infiniment petits abaissements du point de congélation, et des élévations du point d'ébullition qu'il est à peu près impossible de mesurer. Pour déterminer le poids moléculaire du caoutchouc par des moyens physiques, il faudrait connaître des dérivés bien solubles et non colloïdaux du polyprène. La formule $C^{50}H^{80}$, déduite de considérations d'un ordre purement chimique, ne peut, dans l'état, représenter qu'une valeur minima dont le poids moléculaire réel du polyprène est sans doute un multiple. J'espère être bientôt en mesure d'élucider ce point.

Les résultats de l'étude qu'on vient de lire peuvent se résumer de la manière suivante :

1° La réaction du chlorure de soufre sur le polyprène est analogue à celle du chlorure de soufre sur les hydrocarbures non saturés de la série éthylénique ; elle a pour résultat de souder deux molécules de polyprène, par l'intermédiaire d'un ou plusieurs double-atomes de soufre, en résolvant dans la molécule du polyprène un nombre de liaisons éthyléniques correspondant au nombre de molécules de chlorure de soufre entrées en réaction ;

2° Il existe au moins 10 chloro-sulfures de polyprène constitués par l'union de 2 molécules de polyprene, au moyen d'un et jusqu'à 10 double atomes de soufre ;

3° La vulcanisation du caoutchouc par le chlorure de soufre repose sur la formation de ces chloro-sulfures de polyprène. L'état de vulcanisation est dû aux double-atomes de soufre (unique ou multiples) qui unissent deux molécules de polyprène. Le chlore qui se fixe en même temps dans la substance n'a pas d'influence sensible sur cet état de vulcanisation, bien qu'il ait contribué à le créer, en ce sens qu'il est l'agent de l'activité chimique du soufre dans le chlorure de soufre;

4° La méthode actuelle de vulcanisation du caoutchouc au moyen du chlorure de soufre est très irrationnelle, car elle ne peut conduire à une vulcanisation homogène du caoutchouc. Un procédé au chlorure de soufre permettant cette vulcanisation homogène aurait un intérêt pratique incalculable.

Études sur les caoutchoucs manufacturés.

Par M. le Dr C. A. Lobry de Bruyn et F. H. Van Leent.

(*Chemiker Zeitung*, 1894, p. 309.)

C'est avec raison que Henriquès (*Monit. Scient.* 1893, p. 706) avance que l'analyse des caoutchoucs manufacturés est un des problèmes les plus épineux qu'on puisse poser à un chimiste-analyste. Nous avons eu l'occasion de nous en apercevoir à plusieurs reprises, durant ces dernières années : la grande difficulté vient de ce que, parmi les innombrables sortes industrielles de caoutchouc, il en est de très différentes les unes des autres au point de vue pratique, alors que les résultats de l'analyse chimique n'y indiquent que des différences peu sensibles.

On ne peut cependant méconnaître la valeur de procédés de recherche qui permettraient, en un temps relativement court, de se faire une idée exacte de la valeur et de la composition d'objets en caoutchouc manufacturé. On rencontre couramment dans le commerce des caoutchoucs fabriqués avec des gommes de toutes provenances, à tous les prix, et dont la durée est très variable ; d'autres contiennent, à côté d'une petite quantité de gomme, un grand excès de substances étrangères, factices chargés de toutes natures ; ces derniers offrent, aussitôt après leur fabrication, les propriétés des caoutchoucs de bonne qualité et, peu de temps après, perdent toute élasticité, deviennent durs et cassants.

Les ouvrages d'analyse technologique sont très sobres sur le chapitre des objets en caoutchouc manufacturé ; beaucoup même n'en parlent pas. Dans le Dictionnaire des falsifications de Dammer (1885), Heinzerling, un spécialiste en ces matières, dit : « L'analyse de ces objets « se borne en général à une détermination de densité. On part de ce point de vue qui est « loin d'être exact, que plus le poids spécifique est faible, et moins la marchandise a été char- « gée d'adultérants ». Or, il est clair qu'en raison des poids spécifiques différents des charges minérales, la densité du caoutchouc, à pourcentage de charge égal, ne sera pas la même ; de plus, ce poids spécifique ne renseigne en rien sur la qualité de la gomme employée, l'existence et la proportion de substances organiques, de factice ajouté au caoutchouc. Donath (*Ztschr. f. Chem. Ind.* 1887, p. 76-107 128), bien que frappé de cet argument, n'en pense pas moins que la densité donne une indication utile sur la qualité ; cette relation, toutefois, ne ressort nullement des tableaux qu'il donne.

D'après nos expériences, la densité d'un caoutchouc n'a d'autre valeur, au point de vue de l'analyse et de l'appréciation d'un caoutchouc, que d'y constater l'absence de substances minérales. Et, à ce point de vue, une simple détermination de cendres (sauf dans le cas où l'on

a affaire à des substances minérales volatiles comme le cinabre, par exemple) donne de meilleures indications que le poids spécifique.

Pour l'essai qualitatif, Heinzerling extrait les objets manufacturés par l'essence de térébenthine, la benzine, ou le sulfure de carbone, qui dissolvent au moins en partie les graisses, les résines et la paraffine. Comme l observe Henriquès, cette méthode a une certaine valeur ; mais elle ne donne pas d'indication sur la présence des factices, d'un emploi si fréquent aujourd'hui, qui sont aussi peu solubles dans ces différents solvants que le caoutchouc vulcanisé lui-même.

Donath conseille, outre la prise de densité, le dosage des cendres, et celui du soufre ; il pense que la connaissance de ces trois points suffit à déterminer d'une façon assez approchée la valeur réelle, au point de vue technique, d'un caoutchouc. Il pense, du reste, que cette valeur est surtout déterminée par le rapport du soufre de vulcanisation à la quantité de substance organique caoutchouc ; plus ce rapport est grand, et meilleure est la qualité du caoutchouc analysé. A notre avis, cette conclusion est beaucoup trop absolue; elle suppose l'identité de propriétés de la substance organique caoutchouc employée dans les divers objets, identité très douteuse, abstraction faite même des résines en qualités et quantités diverses, qui accompagnent les gommes naturelles de diverses provenances. Il ne faut pas oublier non plus que la pratique démontre que deux caoutchoucs préparés avec la même gomme, et contenant, l'un 3 %, l'autre 6 % de soufre, peuvent être également bons, alors qu'en acceptant la règle posée par Donath, nous devrions attribuer au premier une valeur double de celle du second.

D'après Terry (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, p. 972), on peut enlever au caoutchouc vulcanisé tout son soufre, à 0,6 % près, sans qu'il perde par là ses propriétés caractéristiques.

Nous-même, avons réussi à extraire d'un Para à 6,4 0/0 de soufre, et d'un Mozambique à 5,5 0/0, du premier 3,5 0/0, et du second 3,8 0/0 de soufre, par la soude alcoolique, sans qu'il y ait eu altération de l'élasticité du caoutchouc.

Nous nous servons, depuis plusieurs années, pour apprécier la valeur d'un caoutchouc, d'une méthode qui, paraît-il, est depuis longtemps appliquée dans la marine anglaise. Elle consiste à soumettre les objets à la chaleur sèche à 135° environ, et à la chaleur humide, dans l'eau, à 170° environ. La chaleur, en effet, agit très diversement sur le caoutchouc pur et de bonne qualité, et sur les sortes inférieures contenant plus ou moins de résines naturelles, ou les qualités mélangées de factices et autres adultérants. Le caoutchouc Para, pur ou minéralisé et vulcanisé dans de bonnes conditions, résiste pendant 2 à 4 heures à cette épreuve, sans déchéance trop marquée de ses qualités originelles. Les sortes inférieures, au contraire, résistent peu ou point du tout à l'action de la chaleur, deviennent cassantes, poisseuses, perdent leur élasticité, etc. La perte de poids des caoutchoucs exposés en feuilles minces pendant 1 ou 3 heures à une chaleur sèche de 135°, atteint à peine, pour les bonnes qualités :

	Après 1 heure.	Après 3 heures.
En Para	0.15 0/0	0.25 0/0
Mozambique	0.2 0/0	1.3 0/0
Bornéo	1.7 0/0	3.0 0/0

Comme on le voit, nos méthodes d'analyse des objets en caoutchouc sont bien incomplètes. Henriquès y a, dans ces derniers temps, fourni un précieux appoint (Voir *Monit. Scient.*, *loc. cit.*) en nous apprenant à reconnaître et à doser les factices, qui jouent dans l'industrie du caoutchouc un rôle si important, et dont l'influence est si pernicieuse sur la durée des produits.

Nous avons appliqué la méthode d'Henriquès à l'analyse de 60 échantillons de caoutchouc examinés par nous. A côté des savons trouvés dans le résidu de l'extraction par la soude alcoolique, nous avons souvent rencontré des corps résiniformes, dégageant à la chaleur une odeur de caoutchouc, et formant quelquefois jusqu'à 40 0/0 en poids de l'échantillon. A notre avis, Terry remarque avec raison (*J. Soc. Chem Ind.* 1892, p. 970) que cette méthode peut conduire à des erreurs, si l'on ne distingue pas entre les résines que contiennent naturellement plusieurs variétés de caoutchouc, et les corps de nature analogue qu'on y introduit en cours de fabrication. Cet auteur a précisément publié en 1889 (*ibid.* 1889, p. 173), une étude sur la nature et les proportions de constituants résineux des diverses sortes de gommes, d'où il résulte que « chaque sorte contiendrait une résine de nature particulière qui pourrait servir à identifier la gomme et à connaître sa provenance ». Si les recherches ultérieures de Terry avaient confirmé cette hypothèse, l'auteur rendrait un grand service aux analystes en les publiant.

L'existence de ces résines naturelles, dues soit à l'essence qui fournit la gomme, soit à des manques de précaution durant la récolte, ou encore à la fraude, complique beaucoup la tâche

NUMÉRO DE L'ESSAI		CENDRES 0/0	SOLUBLE dans NaOH alcoolique	
			0/0 brut.	0/0 calculé sur la substance organique.
1*	Para vulcanisé avec 6.4 0/0 S	»	»	5
2*	Mozambique 5.5 0/0 S	»	»	6.5
3	Bornéo 8.3 0/0 S	»	»	36
4	Plaque (clapet)	3 à 4 0/0	»	33.4
5	—	—	»	20.4
6	—	—	»	3
7	—	—	»	39.2
8	Anneau	2	»	13.4
9	Vieux bouchon de laboratoire	4.5	»	7
10*	Tube feuille anglaise vulcanisé à froid	»	»	4 9
11	Plaque vieille d'au moins 15 ans	»	»	»
12	— rouge	»	»	7.8
13*	— —	»	»	5.8
14*	Bouchon de laboratoire neuf	»	»	7.8
15*	Anneau noir	6.5	»	0.7
16	Coiffe de flacon	13.5	9.6	11.1
17	Plaque	15.5	8	9
18	Anneau	15.5	19.7	23.3
19	Plaque	16	11.2	13.3
20	Vieux bouchon	18.5	8.2	12
21*	Rondelle de percuteur d'arme à feu 7.3 0/0 S	19.5	2.6	3.3
22*	Rondelle de percuteur d'arme à feu 7.3 0/0 S	20	4.0	5.0
23	Tube rouge	24.5	0.8	12
24	Plaque vieille de plus de 15 ans. 3.7 0/0 S	33	12.9	19.2
25	Tapis de porte	44	28	50
26*	Bouchons	44.5	6.6	11.9
27	Anneau d'emballage	45	12.6	2.3
28*	Anneau	45	»	»
29	Plaque ayant plus de 15 ans	45	24.7	43.6
30	Tube avec toile	45	4.7	8.6
31	Plaque résistant à l'huile minérale, vieille	48	»	»
32*	Plaque rouge	48.5-51	»	»
33	— —	50	13	26
34*	— blanche	50.5	6	12
35	— rouge	51.5	4.2	8.7
36*	Clapet	51.5	2	4
37*	Plaque rouge	52	2.7	5.5
38	Tube à gaz	53	21.7	46.2
39*	Clapet de machine à vapeur	53.5	2.8	6
40	Plaque datant de plus de 15 ans	54	»	»
41	Autre plaque — —	54	18.3	40
42	Anneau	54.5	4.8	10
43	Anneau	54.5	4.3	9.5
44	Joint de machine à vapeur	54.5	13	28.5
45*	Clapet	55	13.5	30.2
46	Clapet	56.5	22.7	52.9
47	Feuille	57	3	7.4
48	Plaque (modèle)	57	4.1	9
49	Plaque (livraison)	60	14.5	36.2
50	Plaque rouge	61	5 9	15
51	Anneau	61	7.4	20
52	Feuille	63.5	21	58
53	Tube	63 5	1 3	4
54	Plateau	64.5	17.8	50
55	Plateau	64.5	12	34
56	Anneau	66.5	6.4	10
57	Anneau	69	16.7	54
58	Feuilles pour joints	69	4.4	14.2
59	— —	71	6.1	21.1
60	— —	71	6 2	21.3

du chimiste dans l'appréciation d'un caoutchouc. Il semble que plusieurs auteurs qui se sont occupés dans ces dernières années de l'essai des objets en caoutchouc, aient complètement négligé de tenir compte des résines naturelles concomitantes d'un grand nombre de sortes de gommes inférieures.

D'après Henriquès, le Para cède à peine 4,5 à 5 0/0 de substance à la soude alcoolique ; nous-même avons trouvé un déchet de 5 0/0 pour cette gomme, de 6,5 0/0 environ pour du Mozambique, et de 36 0/0 (soufre compris) pour une sorte de Bornéo.

De toutes façons, une perte assez faible de substance par extraction à la soude alcoolique indique une bonne sorte de caoutchouc; mais une perte plus sensible ne permet pas de conclure à un produit inférieur, car il est constant que certaines variétés de gommes, cependant de bonne qualité, cèdent une proportion notable de substance à la soude alcoolique.

Le tableau de la page 615 groupe les résultats de l'analyse de 60 échantillons de caoutchouc manufacturé, aux usages les plus divers. Nous ferons observer que nous avons dû nous borner à des essais rapides permettant de se former en peu de temps une opinion sur la valeur de 10-20 échantillons de caoutchouc soumis à notre appréciation. Nous n'avons par conséquent pas eu à poursuivre nos recherches jusqu'aux détails où les a conduits Henriquès, qui convient d'ailleurs lui-même que les méthodes qu'il a créées demandent plus de temps que n'en peut consacrer un analyste ordinaire à une étude de ce genre. Nous avons toujours procédé à une détermination des cendres, et ce à une température aussi basse que possible, dans un creuset de porcelaine, bien que nous sachions qu'en présence de certaines substances minérales, ce dosage peut conduire à des erreurs. On remarquera cependant que la calcination est un moyen rapide de connaître à quelques centièmes près la proportion de substances minérales approximations suffisantes dans la plupart des cas et de s'assurer de la nature de ces substances, dans le cas, par exemple, où telles charges seraient éliminées par les clauses d'une adjudication.

(Pour la plupart des soumissions, j'ai conseillé l'addition de blanc de zinc. S'il s'agit d'objets en caoutchouc devant subir le contact des acides, le sulfate de baryte est préférable. J'ai eu l'occasion d observer que les bouchons de caoutchouc chargés de blanc de zinc, et surtout de craie en excès, sont attaqués assez vivement par les vapeurs acides, pour troubler les résultats de certaines analyses.)

Nous avons reconnu que si l'on brûle lentement la gomme, et que l'on calcine à basse température, les échantillons chargés à l'oxyde de zinc, au sulfate de baryte, à l'ocre, au talc, etc., donnent des résultats assez concordants.

Nous déterminons, d'après le procédé décrit par Henriquès, la proportion de substances solubles dans la soude alcoolique. Cette proportion est ramenée, pour les échantillons contenant des charges minérales, à la matière organique seule.

L essai de résistance à la chaleur sèche est fait sur des témoins d'environ 1 millimètre d'épaisseur, dans une étuve préalablement chauffée au degré voulu (135° C), où ils restent pendant deux heures.

L'essai à l'eau sous pression est fait dans un canon de fusil en acier ou en bronze, fermant à vis, rempli à moitié ou aux deux tiers avec de l'eau. On chauffe pendant 4 heures à 170° C (pression 10 atm.)

Les échantillons du tableau de la page 615 qui n'ont aucun chiffre dans la colonne cendres étaient exempts de substances minérales fixes. Ceux qui sont astériqués résistent convenablement aux deux épreuves à chaud.

Le nombre des caoutchoucs qui résistent aux deux épreuves par la chaleur est assez limité : 16 échantillons sur 60, soit environ 1/4.

Ceux qui résistent à la chaleur sèche seule sont beaucoup plus nombreux. Les sortes chargées au factice brun ou blanc se maintiennent assez bien à la chaleur sèche ; mais chauffées à 170° avec de l'eau, elles deviennent très foncées et se décomposent avec formation de composés organiques sulfurés à odeur repoussante. En général, les caoutchoucs qui supportent les épreuves à chaud cèdent peu de chose à la soude alcoolique ; néanmoins, les numéros 26 et 45, qui ont perdu l'un 12 0/0, l'autre 30 0/0 de corps de nature résineuse, ont assez bien résisté à la chaleur. D'un autre côté, bien des sortes qui ne cèdent presque rien à la soude alcoolique, ne résistent cependant pas à la chaleur.

Des conditions à exiger des caoutchoucs manufacturés.

Par **M. le Dr C.-A. Lobry de Bruyn.**

(*Chem. Ztg.*, 1894, p. 329.)

Les études que j'ai faites en commun avec Van Leent sur 60 échantillons de caoutchouc manufacturé de diverses provenances et à divers usages, m'ont indiqué quelles sont les conditions générales que doit remplir un caoutchouc de bonne qualité et résistant à l'usage. Ces

conditions, adoptées pour plusieurs adjudications, ont donné jusqu'ici toute satisfaction aux preneurs, assurés ainsi que la marchandise qui leur est livrée ne perdra pas toutes ses qualités au bout de peu de temps, souvent même avant d'avoir été mise en service. Sans doute, les marchandises fabriquées avec de bonnes gommes sont sensiblement plus chères que celles qui contiennent des factices, ou qui sont à base de gommes inférieures. Mais ici surtout le proverbe : « c'est le cher qui est le meilleur marché » devrait toujours servir de guide à l'acheteur. Sans compter que les mauvaises qualités durcissent rapidement, et sont quelquefois hors d'état de servir peu de temps après l'achat, il est constant qu'à l'usage les bonnes qualités se tiennent infiniment mieux, et que la différence de prix est plus que compensée par la plus longue durée de service.

Les caractères à examiner sont :

1° La perte de substance par extraction à la soude alcoolique ; celle-ci ne doit pas dépasser 8 0/0 du poids de la substance organique (déduction faite des cendres et du soufre). L'essai se fait sur 5 grammes du caoutchouc réduit en feuille mince ; on chauffe durant 6 heures au réfrigérant à reflux avec 50^{cc} d'une solution à 6 0/0 de soude caustique pure dans l'alcool à 96 0/0. L'extrait alcoolique ne doit contenir que du soufre et des résines, point de savons. La perte de poids est déterminée en lavant le résidu de l'extraction, laissant 24 heures dans l'eau, recueillant et séchant à 100° sur filtre taré.

2° L'influence de la chaleur sèche. On expose durant 2 heures dans une étuve préalablement chauffée à 135°, environ 2 grammes de l'échantillon coupé en minces lanières. Après cette épreuve, le caoutchouc doit conserver à peu près ses propriétés premières. Il doit perdre au plus 1. 5 0/0 de son poids.

3° *L'influence* de l'eau chaude sous pression. Un morceau, de poids quelconque, est chauffé pendant 4 heures à 170° environ, baignant dans l'eau (Voir le Mémoire précédent) Les propriétés du caoutchouc ainsi traité ne doivent pas être sensiblement altérées.

4° Les cendres. Calciner avec précaution, d'abord à très petite flamme, de 0.5 à 1 gr. du caoutchouc.

On remarquera que je n'impose aucun maximum de la quantité de soufre. En effet, j'ai trouvé des caoutchoucs à 7 0/0, 7. 3 0/0 de soufre, de qualité aussi satisfaisante que ceux qui n'en contenaient que 4 ou 3. 7 0/0. D'un autre côté, la limite fixée pour la perte à l'extraction par la soude alcoolique (8 0/0), empêche l'addition d'un trop grand excès de soufre.

Je me borne donc à demander que les caoutchoucs résistent bien aux épreuves ci-dessus ; j'admets l'addition de matières minérales en proportions plus ou moins fortes, suivant les usages auxquels sont destinés les produits. J'ai eu entre les mains d'excellentes sortes de caoutchouc contenant 25 0/0 et plus, de matières minérales. Parmi celles-ci, il m'a semblé que c'est l'oxyde de zinc qui, à poids égal, déprécie le moins les propriétés du caoutchouc.

Pour les caoutchoucs rouges, on peut demander qu'ils soient colorés exclusivement au sulfure d'antimoine et non avec des ocres, rouges de Venise et autres colorants analogues ; il est bien connu que les premiers durent bien plus que les seconds.

Études sur l'analyse des caoutchoucs manufacturés.

Par **M. le D^r Robert Henriquès.**

(*Chemiker Zeitung*, 1894, p. 411 et 442.)

Depuis la publication de ses précédentes études sur ce sujet (*Moniteur Scientifique*, 1893 p. 706), l'auteur a été à même de contrôler les résultats de sa méthode, en l'appliquant à l'analyse de caoutchoucs manufacturés préparés par une fabrique de caoutchouc avec des proportions connues de factice brun, blanc, ou d'huile de colza.

Il a été amené à simplifier et à perfectionner sa méthode, de telle sorte qu'elle réclame aujourd'hui beaucoup moins de temps et de précautions qu'au début.

« J'avais, dit-il, constaté que le caoutchouc traité par la soude alcoolique ou aqueuse, retient une quantité d'alcali non négligeable dont il fallait déterminer le poids pour l'ajouter à celui des substances dissoutes, obtenu par différence. (Voir le mémoire cité). Ce n'est pas tout : pour pouvoir établir une juste balance des substances dissoutes il était nécessaire de doser le soufre dans l'échantillon initial, et dans le résidu de l'extraction. Depuis, j'ai reconnu qu'en lavant le caoutchouc extrait, en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, et lavant encore jusqu'à neutralité, la quantité d'alcali retenue par la gomme est si faible, qu'on peut la négliger dans le calcul des résultats. »

L'analyse complète d'un mélange de factice ou d'huile grasse, de gomme et de soufre, comporte les six déterminations suivantes :

a) soufre total.

b/ cendres totales.
c/ poids de la substance extraite par la soude caustique.
d/ poids du soufre dans la partie extraite C (ramenée à l'échantillon analysé.)
e/ cendres de la partie extraite (calculées sur l'échantillon).
f/ soufre des acides gras dissous.

Pour déterminer C, il suffit de 1 gr. 5 à 2 gr. de subtance. En général, l'extraction peut être considérée comme terminée après 2 ou 3 heures d'ébullition au réfrigérant à reflux avec la soude alcoolique ; mais il est bon de renouveler l'extraction pendant 1 heure ou 2 avec de la lessive fraîche, à titre de précaution. On tient compte de la petite quantité de substance du caoutchouc même qui se dissout dans la soude alcoolique, en déduisant de l'extrait alcoolique 2, 5 0/0 du poids de caoutchouc trouvé par différence. Cette correction résulte d'une moyenne de 10 déterminations directes dont les chiffres ont varié de 0.9 à 3. 5 0/0.

Ayant les six résultats indiqués, on obtient le pourcentage du mélange en acides gras (y) (sulfurés ou non) et en caoutchouc (x) à l'aide des équations :

$$\frac{2.5\ x}{100} + y = 100 - C + (e - b) - (a - d)$$

$$x + y = 100 - (a + b)$$

d'où l'on tire .

$$x = \frac{100}{97.5}(c - d - e)$$

$$y = 100 - (a + b + x)$$

On a trouvé ainsi, pour trois sortes de caoutchoucs de composition indiquée par le fabricant :

	I. — Caoutchouc avec factice brun.	II. — Caoutchouc avec factice blanc.	III. — Caoutchouc avec huile.
a)	19.46 0/0	11.38	21.55
b)	0 72	0.40	0.40
c)	68.37	67.68	63 40
d)	2 64	1.51	3.06
e)	2 70	2.81	3.17
f)	16.60	9.27	3.20
Chlore.	Nul.	Réaction très forte.	Nul.

D'où l'on calcule la composition :

I	Trouvé.	Indiqué.	II	Trouvé.	Indiqué.	III	Trouvé.	Indiqué.
Soufre.......	16 13 0/0	16 4	Soufre.......	9 19	9.6	Soufre	21.55	23 5
Factice brun.	18 50	19.3	Factice blanc.	25 43	25.8	Huile........	20 42	17.7
Caoutchouc..	64 65	64.3	Caoutchouc..	64.98	64.6	Caoutchouc..	57.63	58.8
Cendres. ...	0.72	»	Cendres.....	0.40	»	Cendres.....	0.40	»

On voit que la concordance est des plus satisfaisantes.

L'auteur a cherché également des méthodes de dosage de l'asphalte (bitume), substance que l'on rencontre assez souvent dans le caoutchouc souple ou durci.

Les solvants organiques habituels capables de dissoudre l'asphalte sans résidu, le chloroforme, l'essence de térébenthine, par exemple, gonflent le caoutchouc non vulcanisé en une masse poisseuse qui rend toute séparation impossible La nitrobenzine n'offre pas cet inconvénient,et dissout facilement le bitume. Sur cette observation est basé le procédé de dosage suivant :

Dans un verre à pied, on met environ un gramme de l'échantillon à analyser, divisé le plus finement possible, à digérer avec 30 c. c. de nitrobenzine. Au bout d'une heure, à froid, on jette sur un filtre, on exprime les fragments de caoutchouc avec une baguette de verre contre les parois, et on lave avec 30 c. c. du même solvant. On fait passer avec la pissette le contenu du filtre, exprimé le mieux possible, entre des doubles de papier non collé, dans une capsule, on ajoute de l'eau et on fait bouillir, jusqu'à ce qu'on reconnaisse à l'odeur que toute la nitrobenzine a été entraînée avec la vapeur d'eau. On repasse sur filtre taré, on lave, sèche et pèse. Dans le cas où la gomme est chargée de substances minérales, dont les particules se détachent à l'ébullition ou qui se dissolvent partiellement, on évapore à sec le contenu de la capsule après élimination de la nitrobenzine.

En traitant de la sorte plusieurs sortes de caoutchouc non bitumineux, on a trouvé une perte de 1.14 — 2.03 — 1.10 — 1.54 °/₀, soit en moyenne 1 1/2 °/₀. En tenant compte de la correction résultant de cette partielle solubilité de la gomme elle-même dans la nitrobenzine,

si l'on analyse un mélange ne contenant que de la gomme non vulcanisée et de l'asphalte, posant x le pour cent de *gomme* du mélange, on a :

$$\frac{15 \times x}{100} + 100 - x = a$$

a étant la perte pour cent obtenue par l'extraction à la nitrobenzine. De fait, en analysant ainsi plusieurs échantillons de gomme crue mélangée à des proportions connues d'asphalte, on a obtenu des résultats bien concordants.

Dans l'application du procédé à l'analyse des caoutchoucs vulcanisés, les choses se compliquent un peu plus, par suite de la présence du soufre non combiné, dont une partie se dissout dans la nitrobenzine. Mais, si l'on élimine d'abord ce soufre non combiné, les résultats redeviennent normaux.

L'extraction du soufre réussit le mieux par l'action de la soude alcoolique employée à dissoudre les factices et les corps gras. Il suffit donc de procéder au dosage de l'asphalte sur l'échantillon qui a servi à déterminer le factice. (Il faut, bien entendu, qu'avant de filtrer la liqueur résultant de l'extraction par la soude alcoolique, tout l'alcool ait été éliminé, comme l'auteur l'a recommandé dans le premier Mémoire.) L'auteur s'est assuré que l'asphalte seul, dans ces circonstances, n'éprouve qu'une perte de poids négligeable, 4 à 5 milligrammes pour un gramme.

D'un autre côté, divers caoutchoucs vulcanisés, au préalable désulfurés par la soude alcoolique, lavés et séchés, soumis au même traitement, ont perdu 2.7 — 2.23 — 4.11 — 3.51 °/₀ de leur poids, soit en moyenne 3 °/₀. On peut considérer ce chiffre comme le coefficient de solubilité dans la nitrobenzine du caoutchouc vulcanisé; on en tiendra compte dans le calcul de l'analyse.

Le procédé a été appliqué à quatre mélanges en proportions connues de gomme vulcanisée et d'asphalte. Il a donné les résultats suivants :

	MÉLANGE ANALYSÉ	PERTE au désulfurage.	PERTE au traitement à la nitrobenzine de l'échantillon désulfuré.	TENEUR EN ASPHALTE de l'échantillon désulfuré.	TENEUR EN ASPHALTE de l'échantillon primitif.
A	Gomme et soufre .... 90 Asphalte 10	8.40 °/₀	14.18 °/₀	11.53 °/₀	10.57 °/₀
B	Gomme et soufre .... 80 Asphalte 20	5.89	23.05	20.68	19.45
C	Gomme et soufre ..... 77.27 Asphalte 22.73	6.84	26.48	24.20	22.54
D	Gomme et soufre .... 71.46 Asphalte 28.54	4.86	31.46	29.34	28.05

Le procédé s'applique de la même manière à l'analyse des caoutchoucs durcis.

A la vérité, le coefficient de solubilité dans la nitrobenzine paraît un peu plus faible pour le caoutchouc durci que pour le souple. La perte pour trois sortes de durci pur (gomme, soufre et cuisant minéral) a été de 1.59 °/₀ — 3.22 °/₀ — 2.22 °/₀. Néanmoins, en l'absence de plus d'expériences à cet égard, on peut admettre le chiffre de 3 °/₀ pour la solubilité du durci désulfuré à la potasse alcoolique.

L'analyse d'un durci formé de 80 °/₀ de gomme et soufre, et 20 °/₀ d'asphalte, a donné :

Perte au désulfurage.	Perte au traitement à la nitrobenzine de l'échantillon désulfuré.	Teneur en asphalte de l'échantillon désulfuré. (2 0/0 pour la gomme)	Teneur en asphalte rapportée à l'échantillon primitif.
5.96 0/0	22.59 °/₀	21.01 °/₀	19.76 °/₀

L'asphalte artificiel préparé avec les brais du goudron de houille se dissout en totalité dans la nitrobenzine, comme l'asphalte naturel.

COMBUSTIBLES. — GAZ DE L'ÉCLAIRAGE. — PÉTROLE

Extraction du Gaz des Huiles paraffinées et des Hydrocarbures de la série du Terpène.

Par M. James F. Tocher

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mars 1894).

La fabrication du gaz de pétrole, qui semble aujourd'hui attirer de nouveau l'attention du monde industriel, fut entreprise pour la première fois en 1815, et les premiers essais que l'on fit du nouveau produit furent arrêtés, en plein succès d'ailleurs, lorsque le gaz de houille fit son apparition. En 1876, la question du gaz de pétrole fut de nouveau remise à l'étude pour l'éclairage des voitures de chemins de fer; à l'heure actuelle, on utilise ce gaz non seulement à l'éclairage des trains, mais encore à celui des bouées et des phares. Les divers modes de production du gaz de pétrole ont été décrits par M. le professeur Armstrong dans son Mémoire intitulé « Manufacture of Gas from Oil » (*Soc. of Chem. Ind.*, 1884).

Dans ces derniers temps, on s'est surtout occupé du gaz de pétrole comme moyen d'enrichir le gaz ordinaire de houille. Le problème fut indiqué pour la première fois, il y a deux ans, par M. John Mackay, ancien directeur de l'usine de Peterhead, dans la simple note intitulée « Enriching Coal-Gas by Paraffin Oils » qu'il lut à la séance annuelle de la *North British Association of Gas Managers* (Stirling, juillet 1892). En raison du prix toujours croissant du cannel-coal, M. Mackay proposait d'employer le pétrole comme moyen d'enrichir le gaz d'éclairage. Comme, d'autre part, il eût été très onéreux de construire des appareils spéciaux pour la préparation du nouveau produit, M. Mackay utilisait les cornues à gaz ordinaires, dans lesquelles il injectait le pétrole sous pression. La décomposition s'effectuait à une température bien supérieure à celle employée dans les procédés Pintsch et autres, et les résultats obtenus étaient tout à fait différents. J'ai donc jugé utile de rechercher dans quelles conditions spéciales les diverses huiles de pétrole pouvaient être distillées avec avantage.

Les premières expériences sur la fabrication du gaz de pétrole ont toutes été conduites, soit dans des tubes étroits, soit dans des cornues remplies de coke ou de tournure en fer, de façon à obtenir une surface de chauffe considérable par rapport au volume total de l'appareil. Cette façon d'opérer fournissait beaucoup de goudron et peu de gaz.

Les expériences du Dr Stevenson Macadam (1872) étaient faites dans des cornues remplies de coke, tandis que Letny (1877) employait un tube de 1m25 de long et 5 centimètres de diamètre. Liebermann et Burg (1878) se servirent d'un tube de 1 mètre de long et 3 centimètres de diamètre, et constatèrent que la production du gaz était plus abondante, lorsque le tube était vide, que lorsqu'il était rempli de charbon de bois. Le professeur Lewes, dans son Mémoire intitulé « The Production of Oil-gas from Russian Petroleum » (*Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1892 p. 584), donne des résultats sur la décomposition du pétrole dans des cornues de dimensions variables. Il montre que le pouvoir éclairant des gaz obtenus est d'autant plus considérable, que la surface de la cornue est plus petite par rapport à son volume.

Dans les expériences que je vais décrire, j'ai fait usage de trois types différents de cornues cylindriques :

1°	Cornue de	0m90	de longueur	et 0m15	de diamètre.
2°	»	0m90	»	0m125	»
3°	»	0m20	»	0m075	»

Le rapport de la surface au volume $\frac{2(h+r)}{rh}$ était 8,6 pour la première, 10,3 pour la seconde et 19,1 pour la troisième. J'ai fait encore usage d'une cornue ordinaire à section demi-elliptique, pour laquelle le rapport de la surface au volume était 3,75. En examinant les résultats que cette cornue m'a fournis, et en les comparant à ceux que l'on obtient avec la plupart des cornues actuellement en usage, nous verrons l'importance qu'il convient d'attacher à la valeur du rapport $\frac{2(h+r)}{rh}$ au point de vue de la décomposition du pétrole.

Les cornues étaient disposées dans un four spécial, sous une pente d'environ 8 centimètres par mètre. Pour les deux plus grandes, la fermeture des extrémités était obtenue au moyen de simples plaques de fonte boulonnées. Chacune de ces plaques portait en son centre un robinet destiné à la fois à noter la température, et à observer la couleur des gaz pendant la décomposition. L'huile était amenée par un tube recourbé s'engageant à la partie supérieure de la cornue, et descendant suivant l'axe du cylindre jusqu'à 5 centimètres du couvercle inférieur. De la cornue, les gaz sont dirigés d'abord dans un vase cylindrique où ils déposent les résidus entraî-

nés mécaniquement, puis dans un petit purificateur, d'où ils s'échappent pour passer sur l'appareil mesureur, et enfin dans le réservoir.

Sauf pour les cornues en terre réfractaire, la température a toujours été déterminée au moyen du pyromètre à eau de Siemens. La température des cornues en terre réfractaire était d'environ 1200° C. C'est la température du rouge clair, telle qu'on l'observe dans la fabrication du gaz de houille.

Le pouvoir éclairant a été déterminé à la manière ordinaire, en faisant usage de brûleurs appropriés à la qualité de chaque gaz. Les résultats ont été calculés pour 5 pieds cubes (171 l. 40) de gaz par heure et rapportés à l'unité ordinaire. (1)

La mesure du pouvoir éclairant a été précédée d'une analyse de chaque gaz. La méthode employée est basée sur l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, de l'oxygène par un pyrogallate alcalin, des olefines, etc., par le brome, et de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux. Enfin, on a fait détonner une portion du gaz résiduel avec un excès d'oxygène ; après explosion, le méthane, l'hydrogène et l'azote ont été dosés à la manière ordinaire. Le *coefficient de carbone* et le *coefficient d'hydrogène* ont été déterminés, en faisant détonner une portion du gaz primitif dans un excès d'hydrogène. Les formules qui permettent de calculer ces coefficients sont les suivantes :

$$(1) \quad \frac{A - B}{C} = \textit{coefficient de carbone.}$$

$$(2) \quad \frac{(\alpha - \beta) + 4}{C} = \textit{coefficient d'hydrogène.}$$

Dans ces formules :

$A = CO^2$ dans 100 volumes de gaz.

$B = CO^2$ provenant de CH^4 dans 100 volumes de gaz.

α = Quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion complète de 100 volumes de gaz.

β = Quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion complète de H, CH^4 et C des hydrocarbures C^nH^m.

C = Proportion d'hydrocarbures C^nH^m dans 100 volumes de gaz.

HUILES PARAFFINÉES

Les expériences de la première série ont été effectuées dans des cornues de 0m90 de longueur et 0m15 de diamètre. Les essais ont porté sur les produits suivants :

(1). — Huile de naphte de densité 0,730.

(2). — Huile d'éclairage de densité 0,807.

(3). — Huile minérale légère de densité 0,847.

(4). — Huile minérale lourde de densité 0,884.

Les résultats sont contenus dans le tableau I, p. 622.

Dans toutes ces expériences, l'écoulement de l'huile était réglé d'une façon constante, et aussi uniforme que possible dans chaque cas particulier.

Les résultats obtenus en décomposant l'huile de naphte à 600° et à 800° sont pratiquement les mêmes, du moins en ce qui concerne la composition du gaz et sa valeur éclairante : mais à 600 , la production de gaz est moindre, et la proportion de résidu est double de celle obtenue à 800° C

L'huile d'éclairage, décomposée à 600° C., n'a donné que 75 pieds cubes de gaz dont la valeur éclairante représente 48,7 candles. En élevant la température à 800° C., la production est de 93 pieds cubes de gaz d'une valeur de 61,4 candles. Dans ce dernier gaz, la proportion d'hydrocarbures non saturés se trouve être augmentée de 10,3 0/0, tandis que le volume du résidu est diminué d'un tiers.

En comparant entre eux les résultats fournis par l'huile minérale de densité 0,847, on voit que le gaz obtenu au-dessus de 800-900° C. est doué d'un pouvoir éclairant beaucoup plus faible. A 600° C. la décomposition de l'huile en question a fourni 64 pieds cubes de gaz d'une valeur de 52,5 candles, soit 659 candles par gallon ; à 800° C., elle a fourni 82 pieds cubes de gaz d'une valeur de 64,8 candles, soit 1062 candles par gallon. Enfin, en décomposant l'huile dans une cornue en terre réfractaire à la température de 1,100-1,200° C. (orangé clair), la production de gaz s'est élevée à 95 pieds cubes, mais le pouvoir éclairant n'était que de 36,2 candles, soit 688 candles par gallon. La proportion d'hydrogène dans ce gaz était double de celle constatée à 800° C., tandis que la proportion d'hydrocarbures non saturés était

---

(1) L'unité est la *candle* ou bougie de *spermaceti* de $\frac{7}{8}$ de pouce de diamètre brûlant 120 grains (7 gr. 77) par heure.

TABLEAU I

	Huile de naphte de densité 0,730		Huile d'éclairage de densité 0,807		Huile minérale de densité 0,847			Huile minérale de densité 0,884		
	600°C	850°C	600°C	850°C	600°C	800°C	1100°C	500°C	600°C	850°C
Volume de gaz (1)	72	100	75	93	64	82	95	34	39	108
Couleur des gaz	Blanc	Blanc	Blanc	Brun clair	Blanc	Brun clair	Brun foncé	Brun clair	Brun clair	Brun
Composition: C^nH^m	31,2	29,8	32,8	43,1	33,7	46,2	21,15	44,7	40,5	35.7
Composition: C^nH^{2n+2}	47,6	48,7	57.0	47,2	50,1	39,4	49,2	40.1	48,2	46,3
Composition: H	17,4	19,1	7,1	7,6	13,7	11,9	28,4	12,7	8,1	16,1
Coefficient de carbone	2,67	2,71	3,93	2,92	2,88	2,75	2,41	3,11	2,95	2,79
Coefficient d'hydrogène	—	—	—	—	4,87	5,22	5,16	5,38	5,54	4,46
Résidu pour 100	11,4	5,1	21,4	7,5	28,5	12,2	18,0	62,3	41,5	9,4
Pouvoir éclairant du gaz (2)	43,5	42,2	48,7	61,4	52,5	64,8	36,2	63,8	57,7	49,0
Equivalent en spermaceti (3)	3292	4437	3482	5447	3 046	4815	3119	1885	2058	4596
Pouvoir éclairant rapporté à l'huile (4)	626	814	730	1142	672	1063	688	434	681	1058

(1) En pieds cubes par gallon. Le facteur 7,55 donnera les résultats en litres de gaz par litre d'huile.

(2) Exprimé en candles et rapporté à 5 pieds cubes de gaz et 120 grains de spermaceti par heure. Le facteur 0,0787 donnera les résultats en becs Carcel par 100 litres de gaz.

(3) En livres par tonne d'huile. Le facteur 446 donnera les résultats en kilogramme par tonne française.

(4) En candles par gallon d'huile. Le facteur 2,97 donnera les résultats en becs Carcel par 100 litres d'huile.

réduite de plus de moitié. Une température élevée conduit donc à la production d'hydrogène libre aux dépens des hydrocarbures plus lourds.

La première expérience sur l'huile de densité 0,884 a été faite à une température voisine de 500° C. La production gazeuse était faible (34 pieds cubes par gallon) tandis que la proportion de résidu s'élevait à 62,3 0/0. Le pouvoir éclairant de ce gaz est élevé (63,8 candles) ; la proportion d'hydrocarbures lourds s'élève à 44,7 0/0, et le coefficient de carbone est de 3,11. A 600° C., le volume de gaz est de 59 pieds cubes par gallon d'huile ; mais le pouvoir éclairant tombe à 57,7 candles, et le résidu à 41,5 °/₀.

Enfin, à 850° C., la même huile fournit 108 pieds cubes de gaz par gallon ; son pouvoir éclairant est de 49 candles, soit 1,058 candles par gallon ; le résidu n'est que de 9,4 0/0.

Le goudron obtenu par la décomposition de l'huile de naphte à 800° C. a été soumis à la distillation fractionnée ; l'opération a donné 35,1 0/0 de liquide passant entre 70 et 100° ; la portion passant entre 60 et 100° C. contenait 39 0/0 de l'huile de naphte primitive. Le goudron d'huile d'éclairage a donné, dans les mêmes conditions, 23 0/0 de produits distillant au-dessous de 100° C.; le goudron correspondant à l'huile de densité 0,847 décomposée à 800 C. a donné 13,5 0/0 de produits analogues ; le goudron correspondant à l'huile de densité 0,884 décomposée à 600° C en a donné 1,1 0/0 ; le goudron correspondant à la même huile décomposée à 850° C. en a donné 6 0/0. Enfin, le goudron correspondant à l'huile de densité 0,847 décomposé à 1,100° C. n'a rien donné à la distillation jusqu'à 190-200° C.

Un simple examen des résultats contenus dans le tableau I montre que, dans la méthode de décomposition que nous avons employée la température qui fournit le gaz de pouvoir éclairant maximum est celle de 800-850° C. Dans les cornues Pintsch, Patterson et Keith, où la décomposition s'effectue dans des conditions à peu près identiques, la température est beaucoup plus élevée. Elle atteint 900 et même 1,000° C. et le pouvoir éclairant du gaz obtenu est plus faible. Il est clair que si une température inférieure à 800° C. était adoptée dans la pratique, les conditions suivant lesquelles l'huile doit être décomposée devraient être tout à fait différentes. Le trait principal du nouveau procédé breveté il y a quelques mois par MM. Young et Bell pour la fabrication du gaz d'huile, consiste précisément dans l'emploi d'une température relativement basse, tandis que les résidus (dont la proportion dépasse, comme nous l'avons vu, 60 0/0 à 600° C) retournent à la cornue pour être décomposés à nouveau.

Actuellement, la température employée est inférieure, je crois, à 600 C. La proportion de produits qui passent non décomposés est donc encore plus considérable ; mais l'inconvénient n'est qu'apparent, puisque ces produits retournent à la cornue, et sont utilisés en totalité. Dans ces conditions, le résidu qu'on retrouve dans la cornue n'est plus un résidu liquide, mais solide.

L'expérience suivante a été entreprise en vue de déterminer le pouvoir éclairant que l'on peut obtenir en décomposant totalement un échantillon donné d'huile, en gaz et résidu solide. Le réservoir cylindrique qui servait de laveur dans les expériences précédentes a été utilisé

FRACTIONNEMENT DES HUILES ET DES RÉSIDUS ENTRE 60 ET 200° C (DE 10 EN 10 DEGRÉS)

	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170	170-180	180-190	190-200	—
	p.100	p.100	p.100	p 100	p.100	.100	p.100	p.100	p.100	p 100	p.100	p 100	p 100	p.100	p.100
Huile de naphte de densité 0,730	6	4	14	15	15	17	11	8	10	—	—	—	—	—	—
Résidu de la même huile à 880°	—	7	21	7	3,5	3	2.5	2	1,5	—	—	—	—	—	—
Huile d'éclairage de densité 0,805	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4	7	7	—	—
Résidu de la même huile à 850°	—	3	2	18	9	4	3,8	3,5	3	3	4	2,2	1,8	1,1	—
Huile minérale de densité 0,847	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
Résidu de la même huile à 800°	—	—	2,5	11	2,5	2,5	2.5	2,5	3	2,8	2,5	2	2,5	3	4
Résidu de la même huile à 1100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
Huile minérale de densité 0,884	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Résidu de la même huile à 600°	—	—	—	1,1	1,5	2	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1	—	—	—
Résidu de la même huile à 850°	—	—	1	5	4,7	4,5	4	4	3,8	3,7	3,7	4,5	4	3,5	—

également dans cet essai. Ce réservoir portait à la base inférieure un tube recourbé débouchant au-dessus de l'entonnoir par lequel l'huile était amenée dans la cornue. Le réservoir contenait 8 livres (3 kilogrammes 625) d'huile minérale de densité 0,884. La cornue ayant été portée à 600° C environ, l'huile fut amenée lentement, et l'opération fut prolongée, sans addition nouvelle d'huile, jusqu'à ce que le liquide primitif eût été totalement décomposé en gaz et résidu solide. Le pouvoir éclairant de la première portion de gaz fut 66,1 candles, tandis qu'à la fin

de l'opération, il n'était que de 51,5 candles. La densité de l'huile, observée à trois reprises, s'est élevée de 0,884 à 0,889, pour redescendre ensuite à 0,881 et finir à 0,895. La production de gaz a été de 81 pieds cubes par gallon ; le pouvoir éclairant de ce gaz était 61,1 candles, soit 1,094 candles par gallon. Le gallon d'huile équivaut donc à 131,280 grains de spermaceti. Ce chiffre peut être considéré comme un maximum, puisque l huile a été intégralement décomposée en gaz et carbone. La proportion de résidu solide s'élevait à 24,9 0/0. Quant au gaz lui-même, il avait la composition suivante :

Hydrocarbure C^nH^m	42,9 p. 100
— C^nH^{2n+2}	43,5 —
Hydrogène	13,3 —

Coefficient de carbone = 2,89. Coefficient d'hydrogène = 5,12. Pour se rendre un compte exact de la décomposition subie par l'huile, il a semblé utile de déterminer par combustion les proportions de carbone et d'hydrogène dans le produit primitif.

L'analyse a donné :

Carbone	86,68 p. 100
Hydrogène	11,67 —

Le poids moléculaire moyen de la substance dont l'huile est composée, a été déterminé en dissolvant l'échantillon dans la benzine, et en notant l'abaissement du point de congélation de cette dernière. Deux mesures différentes ont donné respectivement les nombres 318 et 322. La formule moyenne de l'huile essayée est donc $C^{24}H^{38}$. En rapportant les chiffres précédents à 100 parties en poids d'huile essayée, on obtient les chiffres suivants :

Hydrogène	0,7
Methane	19,8
C^nH^m	50,7
Carbone	24,9
Perte	3,9

La décomposition de l'huile peut alors être représentée par la formule :

$$C^{24}H^{38} = H^2 + 4CH^4 + 4(C^3H^5) + 4C^2$$

	Théorie	Expérience
H^2	0,6	0,7
$4CH^4$	19,6	19,8
$4(C^3H^5)$	50,3	50,7
$4C^2$	29,5	24,9
Perte	—	3,7
	100,0	100,0

Les huiles plus lourdes sont considérées comme composées presque exclusivement d'oléfines et de pseudo-oléfines.

Le poids moléculaire moyen obtenu pour l'huile de densité 0,884, bien qu'il ne donne aucune indication précise sur la composition de cette huile, semble montrer cependant qu'elle est formée en majeure partie de composés riches en carbone, tels que les homologues de l'éthylène et de l'acétylène. La différence entre la composition centésimale de ces huiles, et celle des carbures méthaniques et terpéniques n'est pas très grande, comme on peut en juger par le tableau suivant :

	Série méthanique			Terpène	Carbures éthyléniques	Huile minérale de densité 0,884
	Octane C^8H^{18}	Décane $C^{10}H^{22}$	$C^{24}H^{50}$	$C^{10}H^{16}$	C^nH^{2n}	$C^{24}H^{38}$
Carbone	84,2	84,5	85,2	88,2	87,7	86,68
Hydrogène	15,8	15,5	14,8	11,8	14,3	11,67

OCTANE. — DÉCANE. — TERPÈNE.

Les expériences entreprises sur l'octane, le décane et le terpène avaient pour but de déterminer les différences de résultats que l'on peut obtenir, en décomposant par la distillation ces trois corps qui contiennent respectivement les mêmes proportions d hydrogène et de carbone, mais qui diffèrent profondément par leur constitution et leur structure moléculaire.

L'octane a été préparé en partant de l'iodure d'octyle. Son point d'ébullition était 122° C. Il été décomposé à 600° et à 800° C., dans une cornue cylindrique de 0m20 de longueur et 0m075 de diamètre.

Le décane a été préparé en partant de l'iodure d'iso-amyle. Son point d'ébullition était 156,5° C. Il a été décomposé dans les mêmes conditions que l'octane.

Le terpène (portion distillant à 154-158° C) a été décomposé dans une cornue de 0m90 de longueur et 0m15 de diamètre. Les résultats sont contenus dans le tableau II.

En faisant passer le pentane et l'hexane en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge, Norton et Andrews ont trouvé que la décomposition de ces carbures avait lieu aux environs de 600° C. Les produits obtenus à cette température étaient de l'éthylène, du propylène, du butylène et des carbures méthaniques. A une température supérieure, l'hexane a donné de la benzine.

Tableau II

	Octane C^8H^{18} bouillant à 122°C		Décane $C^{10}H^{12}$ bouillant à 150°C		Terpène $C^{10}H^{16}$ bouillant à 154-158°C	Huile de naphte de densité 0,730	Huile minérale de densité 0,884	
	550°C	800°C	550°C	800°C	800°C	850°C	500°C	850°C
Volume de gaz (en litres par 100 cc. d'huile)	18	42	24,6	47,5	63,3	100 (*a*)	34 (*a*)	0,108 (*a*)
Couleur des gaz	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Jaune pâle	Brun
C^nH^m	23,5	12 3	27,4	13,4	19,1	29,8	44,7	35,7
C^nH^{2n+2}	39,4	35 4	36,0	50,1	54,1	48,7	40,1	46.3
H	35,7	52,8	35,7	36,5	26,8	19,1	12,7	16,1
Equivalent en éthylène des carbures C^nH^m	30.0	11,7	32,1	14,2	30,4	35,2	69,5	49,8
Coefficient de carbone	2,56	1,91	2,35	2,12	3,20	2,71	3,11	2,79
Pouvoir éclairant du gaz (en candles par 5 pieds cubes)	18,0	—	20,2	12,0	39,1	42,2	63,8	49,0
Résidu pour 100	22,0	qq. gouttes	50,0	0,0	16,6	5,1	62,3	9,4

(*a*) Pieds cubes par gallon d'huile.

En examinant les résultats contenus dans le tableau II, on voit que, à 550° C., l'octane donne 23 0/0 de carbures non saturés, représentant 30 0/0 d'éthylène, tandis qu'à 800° C, il ne donne que 12,3 0/0 des mêmes carbures, soit 11,7 0/0 d'éthylène. De même, à 550° C, le décane donne 27,4 0/0 de carbures non saturés, soit 32,1 0/0 d'éthylène, tandis qu'à 800°, il n'en donne que 13.4 0/0, soit 14,2 0/0 d'éthylène Ces résultats semblent prouver qu'à basse température, l'octane et le décane sont décomposés en éthylène et homologues supérieurs, en méthane et en hydrogène, tandis qu'à haute température, les homologues supérieurs de l'éthylène font complètement défaut; on n'obtient que de l'éthylène, du méthane et de l'hydrogène.

Le professeur Tilden (*Journ. Chem. Soc.*, 1884, page 410) a montré que, au rouge sombre, l'huile ordinaire de terpène se décompose en carbures dont les principaux sont : pentine, heptine, métaxylène, cymène et terpilène, avec de petites quantités de benzine et de toluène. Les résultats du tableau II montrent qu'à 800° C. l'huile de terpène dégage un volume considérable de gaz (63,3 pieds cubes), d'une valeur éclairante de 39,1 candles. La proportion de résidu s'élève à 16,6 0/0, et ce résidu soumis à la distillation fractionnée abandonne 12,2 0/0 de liquides passant au-dessous de 100° C. Le diagramme ci-joint montre les proportions de liquide obtenues pour chaque fractionnement de 10 en 10 degrés.

La portion distillant au-dessous de 100 C. a été nitrifiée; l'opération a montré que le résidu total contenait 3,7 0/0 de benzine. La portion passant entre 110 et 120° consistait principalement en toluène, tandis que la portion passant entre 130 et 170° C. (42,2 0/0) était composée de cymène et d'isomères du terpène.

En résumé, les carbures méthaniques, éthyléniques et terpéniques, décomposés par distillation à une température voisine de celle que l'on adopte généralement dans la fabrication du gaz de pétrole, fournissent toujours des homologues plus simples de ces trois séries respectives; ils donnent en outre des carbures gazeux appartenant aux séries méthanique et éthylénique, ainsi que de l'hydrogène libre. La dissociation du carbone et de l'hydrogène est d'autant plus complète que la température est plus élevée.

Une simple comparaison entre les proportions respectives de carbures incomplets obtenus dans les diverses expériences, permettra de caractériser chaque série d'hydrocarbures. Cette proportion est plus faible avec les carbures méthaniques inférieurs, qu'avec les homologues du terpène, et elle est plus faible avec les carbures terpéniques qu'avec les termes supérieurs de la série du méthane. Naturellement, la proportion de carbures liquides est la plus grande, lorsque les homologues supérieurs de l'éthylène prédominent. De cette circonstance, il résulte que les huiles minérales lourdes sont mieux appropriées à la fabrication du gaz que les pétroles de Russie, de même que ces derniers sont plus avantageux que les pétroles d'Amérique. Les pétroles d'Ecosse sont les plus riches en carbures éthyléniques ; puis viennent les pétroles du Caucase, et enfin ceux de Pensylvanie.

Enrichissement du gaz d'éclairage.

Il résulte d'expériences faites en 1884 par le professeur P. F. Frankland, que la valeur éclairante de l'éthylène pur, brûlé seul, équivaut à 68,5 candles pour 5 pieds cubes. Mais en mélangeant l'éthylène avec des proportions variables d'hydrogène et de méthane, l'auteur a trouvé que le pouvoir éclairant intrinsèque de l'éthylène (calculé pour 5 pieds cubes à l'heure et indépendamment de la composition du mélange) était beaucoup plus considérable. Lorsqu'on emploie le gaz des marais comme diluant, le pouvoir éclairant intrinsèque de l'éthylène n'augmente pas tant que la proportion de méthane n'a pas atteint 50 0/0. A partir de ce point, le pouvoir éclairant augmente rapidement avec la proportion de méthane, jusqu'à ce que cette proportion ait atteint 90 0/0. Le mélange possède alors un pouvoir éclairant de 170-180 candles.

Ce fait est important, lorsqu'on cherche à enrichir le gaz de houille pauvre au moyen d'un gaz de pétrole à pouvoir éclairant élevé. En pratique, on emploie généralement 15 à 20 0/0 de gaz de pétrole.

Afin de déterminer la valeur intrinsèque du gaz de pétrole, l'auteur a fait un certain nombre d'expériences en employant des proportions variables de gaz de pétrole et de gaz d'huile. Après avoir mesuré séparément le pouvoir éclairant des deux gaz, ils étaient amenés en proportions connues dans un réservoir d'assez grandes dimensions, et abandonnés pendant 14 à 18 heures afin d'assurer une diffusion parfaite. Les résultats sont contenus dans le ableau III.

Tableau III

Mélanges		Candles	Conditions de la combustion		Pouvoir éclairant (5 pieds cubes par heure et 120 grains de spermaceti	p_3	p_1	C_1
Gaz d'huile p. 100	Gaz de houille p. 100	observées	Gaz par heure (en gallons)	Spermaceti (en grains)				
100	—	11.22	2,08	117	52,5	—	—	—
—	100	10,20	5,0	115	19,5	—	—	—
75	25	10,25	2,30	125	43 4	44,2	55,3	0,36
60	40	10,84	2,55	121	42,9	39,3	58,5	0,39
40	60	7,40	2,12	118	34,2	32,7	56.2	0,57
20	80	9,32	3,02	117	29,9	26,1	71,5	0,52
13	87	11,94	4,42	122	27,4	23,8	80,2	0,62
100	—	—	—	—	57,7	—	—	—
—	100	—	—	—	20,5	—	—	—
5	95	12,4	5,0	118	24,3	22 3	96,5	—
100	—	—	—	—	61,4	—	—	0,76
—	100	—	—	—	20,5	—	—	—
6	94	10,5	4,01	121	26,4	22,9	118,8	0,18

P_1 = Pouvoir éclairant du gaz d'huile.
p_1 = Pouv. éclair. intrinsèque du gaz d'huile.
P_2 = Pouv. éclair. du gaz de houille.
P_3 = Pouv. éclair. du mélange (expérience).

$$p_3 = \frac{(X - P_1) + (y \times P^2)}{X + y}$$

$$p_1 = \frac{(P_3 - P_2)}{X} + P_3$$

p_3 = Pouv. éclair. du mélange (théorie).
X = Gaz d'huile employé.
y = Gaz de houille employé.
C_1 = Accroissement du pouv. éclair. (p. 100 parties de gaz d'huile.)

Formes et dimensions des cornues.

Outre les conditions de température et les qualités du pétrole employé, il existe un certain nombre de règles à observer dans la fabrication du gaz de pétrole. En résumé, les divers facteurs qui entrent en jeu dans cette fabrication sont les suivants :

1° *Température de la cornue.* — Cette température est influencée par le mode d'écoulement du pétrole, et par le diamètre de la cornue;

2° *Mode d'écoulement du pétrole dans la cornue.* — Les conditions de cet écoulement peuvent être modifiées par la température et par la longueur de la cornue;

3° *Rapport de la longueur au diamètre de la cornue.* — Le temps pendant lequel les vapeurs sont surchauffées est naturellement proportionnel à la longueur de l'appareil;

4° *Rapport de la surface totale au volume de la cornue.* — Pour une cornue étroite, la température du centre est très-sensiblement la même que celle de la surface. Pour une cornue de longueur donnée, la différence de température entre ces deux points sera d'autant plus grande que la cornue est plus large, puisque, dans ce cas, le rapport de la surface de chauffe au volume total est plus faible;

5° *La qualité du pétrole employé.* — L'expérience suivante montre bien qu'un écoulement continu et uniforme, en abaissant la température à l'intérieur de la cornue, affecte considérablement la composition, le volume et le pouvoir éclairant du gaz obtenu. Le pétrole a été injecté dans une cornue en terre réfractaire à raison de 0,42 gallon (2 litres environ) par minute. Les produits gazeux ont été examinés séparément à la fin de la première, de la troisième et de la cinquième minute. Voici les résultats :

	Volume de gaz produit (en pieds cubes par gallon d'huile)	Pouvoir éclairant (en *candles*)	Composition du gaz		
			C^nH^m p. 100	C^nH^{2n+2} p. 100	H p. 100
1re minute	126	24,7	10,5	47,7	41,8
3e —	93	30,5	15,3	50,6	34,1
5e —	79	46,6	28,7	48,1	25,4

Enfin, voici d'autres résultats relatifs aux conditions d'écoulement :

Cornues	Temps (en minutes)	Quantité d'huile écoulée (en gallons)	Volume de gaz produit (pieds cubes par gallon)	Pouvoir éclairant (en candles)
0m90 + 0m15.................	60	0,25	93	41,1
d°	18	0,25	71	58,7

Il était intéressant de rechercher comment varient les résultats, lorsqu'on prolonge l'action de la chaleur sur les gaz qui se forment dans la cornue supérieure. A cet effet, cette cornue a été munie d'un tube recourbé s'engageant à la tête de la cornue inférieure, et la traversant suivant l'axe jusqu'à la face opposée. Dans ces conditions, le rapport de la surface au volume total reste sensiblement le même que dans la première série d'expériences, mais le temps pendant lequel les gaz sont soumis à l'action de la chaleur se trouve doublé. Deux expériences furent faites : la première avec l'huile minérale de densité 0,884, et la seconde avec un échantillon de goudron de houille de densité 1,17; les conditions d'écoulement étaient les mêmes dans les deux cas. Voici les résultats :

		Huile minérale de densité 0,884		Goudron de houille	
		800°C	800°C	900°C	900°C
Numéros des cornues..........		1	2	1	2
Volume de gaz par gallon d'huile		108	119	19	51
Composition du gaz	CO^2...............	—	—	—	0,6
	C^nH^m	35,7	13,5	17,7	8,8
	C^nH^{2n+2}	46,3	51,6	50,1	34,5
	H.......................	16,1	34,9	25,7	45,4
	CO.....................	—	—	5,2	8,2
Pouvoir éclairant (en candles)..		49,0	29,9	—	28,5
Résidu pour 100...............		—	—	35 p. 100 (liquide)	62,5 p. 100 (solide)

Le tableau suivant établit une comparaison entre les différents types de cornues adoptés actuellement dans la pratique. Dans ce tableau, α représente le rapport de la longueur au diamètre $\left(\frac{h}{2r}\right)$; β représente le rapport de la surface totale au volume de la cornue.

$$\beta = \frac{2\pi rh \times 2\pi r^2}{\pi r^2 h} = \frac{2(h+r)}{rh}$$

Les dimensions sont exprimées en centimètres.

	LEWE			PINTSCH	YOUNG	TOCHER		
	95×24	25×10	120×5	190×190×25	270×67	7,5×20	15×90	33×44×255
α	4,4	2,5	27,0	15,2	4,0	2,6	6,0	environ 7,0
β	5,6	14,4	24,4	5,0	2,0	19,0	8,6	environ 3,7

Les résultats donnés par le professeur Vivian B. Lewes dans son Mémoire sur les pétroles de Russie. auquel nous avons déjà fait allusion, montrent très clairement l'influence que peut avoir la forme de la cornue sur la quantité et la qualité des produits obtenus. Le rapport α est le plus petit pour les cornues Patterson et Young. Le rapport α est le plus grand pour la cornue Pintsch et, en général, pour toutes les cornues doubles actuellement en usage. Ces cornues présentent donc des conditions tout à fait favorables à la production d'un gaz riche.

Marc MERLE.

Sur la formation de la naphtaline et de la benzine dans la fabrication du gaz d'éclairage.

Par **M. Bunte.**

(*Mining and Scientific Press*, 22 Juillet 1893.)

D'après le professeur Bunte, la naphtaline *ne se forme pas* dans les conduites de gaz, mais bien dans les cornues de distillation fortement chauffées. Dans la fabrication du gaz d'éclairage, le gaz qui se dégage au début est riche en méthane, et pauvre en hydrogène, tandis qu'à la fin, l'hydrogène prédomine. Si la benzine est surchauffée, il se produit une séparation de carbone et d'hydrogène avec formation de naphtaline. Cette substance est très stable, et elle prend naissance toutes les fois que l'on décompose des matières organiques à haute température. C'est ce qui explique sa présence dans le gaz d'éclairage. Si la temperature est élevée encore davantage, la dissociation des carbures est encore plus accentuée, et l'on obtient de l'anthracène et du chrysène.

Une tonne de houille donne 170 kilogrammes, ou 300 litres de gaz de densité 0,44. Ce gaz contient 1 k. 25 de benzine brute représentant 0 k. 95 de benzine pure ; le reste est constitué par du toluène ou ses homologues, et par des traces de naphtaline. La même tonne de houille donne environ 50 kilogrammes de goudron, et 1.100 kilogrammes de liqueur ammoniacale. Ces deux produits contiennent environ 51 grammes de benzine, 41 grammes de toluène, 350 grammes de naphtaline, 70 grammes de phénol, et 20 grammes d'anthracène.

La benzine se répartit donc ainsi : 96 p. 100 dans le gaz et 4 p. 100 dans le goudron. Pour le toluène : 89 p. 100 dans le gaz et 11 p. 100 dans le goudron. Enfin, pour la naphtaline, le gaz n'en contient que des traces, la presque totalité de cette substance se trouvant dans le goudron.

On a pu croire que le gaz était saturé de benzine après la condensation et la purification, le surplus se déposant avec le goudron. Mais il n'en est pas ainsi. Si le goudron contient de la benzine, c'est que les huiles lourdes ont la propriété d'extraire cette substance du gaz par simple dissolution. Si le gaz était en effet saturé de benzine, il contiendrait 87 *grains* de ce carbure par *pied cube* à la température de 15°C., tandis qu'il n'en contient que 18 à 22 grains. Le gaz peut être refroidi, même avec de la glace, sans déposer trace de benzine.

Pour la naphtaline, le cas est absolument différent. Le gaz contient très peu de cette substance ; mais la proportion de naphtaline qui prend naissance dans la cornue est de beaucoup supérieure à la quantité théoriquement nécessaire pour saturer le gaz. Cette quantité théorique représente environ 0,3 grains par pied cube à 15°C. alors que la production de naphtaliné dépasse 3 grains par pied cube. Le gaz est donc saturé de naphtaline, tandis qu'il n'est pas saturé de benzine. Si donc, après la condensation régulière à 15°C., le gaz se trouve porté dans les conduites à une température inferieure, il déposera de la naphtaline.

La naphtaline présente un inconvénient particulier : A toutes les temperatures inférieures à son point de fusion (80°C.), elle se dépose sous la forme solide. Ces dépôts ne peuvent donc pas s'écouler comme les autres produits de condensation liquides. Bien au contraire, ils se formeront d'une façon régulière dans les parties les plus froides de la conduite.

Comme conclusion, l'auteur propose de refroidir le gaz bien au-dessous de la température ordinaire avant de le livrer à la consommation.

MM.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 juin. — M. le Ministre de l'Instruction publique envoie une ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection de M. Laussedat, pour remplir la place d'académicien libre laissée vacante par le décès de M. le général Favé.

— Sur la composition de l'apophyllite, par M. Friedel.

Cette note peut se résumer en ceci : le fluor entre-t-il dans l'apophyllite comme élément constitutif, ou ne s'y trouve-t-il qu'à l'état d'impureté ? Jusqu'à ce jour, on avait considéré le fluor comme faisant partie intégrante de l'apophyllite. Or, un échantillon de cette dernière, découvert à Bou-Serdoun, près de Collo (Algérie), n'ayant pas donné trace de fluor, M. Friedel a voulu vérifier l'analyse faite par M. Gentil, qui concluait à l'absence du fluor. Les recherches analytiques faites sur cette apophyllite ont absolument démontré l'absence de cet élément, et de plus elles ont permis de constater une fois de plus la présence de l'ammoniaque dans l'apophyllite. Dans ces conditions, comment concilier ce fait de la présence du fluor dans l'apophyllite d'Uto analysée par Berzelius, et dans celle d'Andreasborg, examinée par M. Rommelsberg, avec celui de son absence constatée sur les mêmes échantillons dont l'analyse a été refaite plus tard. On ne peut se l'expliquer que par l'imperfection des méthodes employées, qui donnaient des précipités dans lesquels il pouvait se trouver autre chose que du fluor.

Quoiqu'il en soit, on peut conclure des expériences faites sur l'apophyllite, du moins dans les échantillons examinés, que le fluor n'existe pas dans ce minéral.

— Commissions des prix pour 1894.

Prix Saintour : MM. Bertrand, Berthelot, Fizeau, Daubrée, Lœwy.

Prix Alberto Lévi : MM. Bouchard, Potain, Verneuil, Guyon, Duclaux.

Commission chargée de présenter une question pour le *Grand prix des sciences mathématiques* (prix du budget) à décerner en 1896 : MM. Hermite, Poincaré, Darboux, Jordan, Picard.

Commission chargée de présenter une question pour le prix *Fourneyron*, à décerner en 1897 : MM. Levy, Sarrau, Boussinesq, Léauté, Résal.

Commission chargée de présenter une question pour le *prix Bordin* : MM. Poincaré, Hermite, Darboux, Picard, Bertrand.

— Rapport sur un Mémoire de M. Bazin, intitulé « Expériences sur la contraction des veines liquides et sur la distribution des vitesses à leur intérieur. » M. Boussinesq, rapporteur.

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet une communication de M. Groot, professeur de botanique à l'Université nationale de Bogota, relative à diverses questions de botanique.

— M. Huc soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre « Etude sur le magnétisme ; magnétisme théorique et magnétisme vrai. »

— M. Granges adresse une note relative au dégagement des gaz insalubres. Transmission des sons. Note de M. H. Gilbault.

— Sur la valeur de l'ohm théorique, présentée par M. A. Leduc.

L'ohm théorique doit être représenté, d'après ces expériences, par une colonne de mercure à 0° de 1^{mmq} de section et de $106^{cm}32$ de longueur, au lieu de $106^{m}267_{c}$.

— Sur le mode de transmission du travail en énergie.

— Sur les courants alternatifs et le pont de Wheastone. Note de M. Abraham.

— Skiascope optomètre. Note de M. H Sureau.

— Nouvelles recherches sur les boracites chlorées. Note de MM. G. Rousseau et H. Allaire.

Boracite de zinc, $6\ ZnO\ 8\ BO^2O^3 : ZnCl^2$; s'obtient de trois manières différentes, soit en faisant passer des vapeurs de chlorure de zinc sur du borax maintenu au rouge sombre, soit en ajoutant de l'acide borique et un fragment de borax, sur un mélange équimoléculaire de zinc et de chlorure de sodium fondu, soit enfin en chauffant en tubes scellés vers 300°, du chlorure de zinc en solution concentrée avec du borax.

Cette boracite de zinc cristallise en tétraèdres et en dodecaèdres rhomboïdaux incolores, de densité égale à 3,48.

Boracite de cadmium : $6\ CdO,\ 8\ BO^2O^3CdCl^2$. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de boronitrocalcite et de métal en fils et en menus fragments. Ce corps est en cristaux incolores dont la forme dominante est le cube ; on y rencontre aussi des tétraèdres et des cuboctaèdres.

Boracite de nickel: $6\ NiO,\ 8\ BoO^3,\ NiCl^2$. Cristaux tétraédriques et dodécaèdres de couleur jaune ; s'obtient comme la précédente.

On prépare de même la *boracite* de cobalt, qui est en tétraèdres et en cubes, violets par réflexion, verts par transparence.

La *boracite de manganèse*, qui est en cristaux blancs cubiques, se forme par l'action du chlore sur un mélange de boronatrocalcite et de carbure de manganèse.

La *boracite magnésienne* n'a pu être obtenue d'une manière satisfaisante par les procédés indiqués.

— Sur le rôle des transformations du fer et du carbone dans le phénomène de la trempe. Note de M. Charpy.

La trempe produit, entre autres modifications, une transformation du fer caractérisée par l'essai

de traction (on le savait avant M. Charpy, c'est une vieille nouveauté) et une transformation du carbone (caractérisée par l'essai Eggerz). La première modification paraît n'avoir qu'une influence très faible sur la charge de rupture, tandis que la transformation du carbone semble corrélative de l'augmentation de dureté.

— Sur un bromhydrate de bromure cuivrique, et sur un bromure rouge de cuivre et de potassium. Note de M. P. Sabatier.

Du gaz bromhydrique sec arrivant dans une solution concentrée de bromure cuivrique y précipite d'abord des cristaux noirs de sel anhydre ; la solubilité de celui-ci diminue beaucoup, mais paraît ensuite se relever, quand la liqueur devient pourpre et fumante. Ce liquide refroidi abandonne des cristaux de bromhydrate de bromure de cuivre.

L'analyse conduit assez exactement à la formule $CuBr^2$, $2HBr\ 8H^2O$; toutefois, l'instabilité du corps, toujours partiellement dissocié, conduit à lui attribuer la formule $CuBr^2$ HBr, $2H^2O$.

En mélangeant molécules égales en solutions concentrées, de bromure de potassium et de bromure de cuivre, on obtient de belles lamelles déliquescentes rhombiques très opaques et paraissant noires, mais rouges sous une faible épaisseur. Ces cristaux chauffés perdent un tiers de leur brome, et le résidu se dédouble par l'eau, en bromure cuivreux insoluble et bromure de potassium.

— Sur la séparation analytique du chlore et du brome Note de M. Engel.

Cette séparation est basée sur l'action du persulfate d'ammoniaque sur le bromure. On opère de la façon suivante. On dissout un mélange de chlorure et de bromure alcalin dans 150 à 200 cc. d'eau, et l'on ajoute à la solution 3 à 5 gr. de persulfate d'ammoniaque. On chauffe à 70 ou 80°, et l'on fait passer un courant d'air qui entraîne le brome. L'opération dure environ une heure. La séparation est théorique. On recueille le brome dans une solution d'acide sulfureux, et on peut le doser par les procédés connus. S'il y a un iodure dans le mélange, un peu d'iode est mis en liberté, la quantité au bout d'une heure ne dépasse pas 0 gr. 006 à 0 gr. 007.

Le chlorure de sodium pur du commerce a donné par le même traitement, un léger trouble avec le nitrate d'argent. Est-ce du chlore ou des traces de brome contenus dans le chlorure, c'est ce que l'auteur ne peut dire ; dans tous les cas, la quantité ne dépassait pas, d'après une évaluation approximative, un dixième de milligramme au plus.

— Sur la recherche de l'acide bromhydrique. Note de MM. Villiers et Fayolle.

Le but de cette note est la séparation du brome d'avec l'iode. Le procédé employé est celui indiqué par Duflos, qui consiste à traiter le mélange bromo-iodé par le perchlorure de fer, qui met l'iode en liberté. On opère de la façon suivante :

La liqueur à essayer, qui doit être exempte d'acide azotique, est additionnée d'un excès de perchlorure de fer exempt de chlore (ne colorant pas le sulfure de carbone en présence de bromure alcalin). Les proportions employées dépendent de la richesse présumée en iodure, par exemple 0 gr. 1 d'iode nécessitent environ 5 cc. de solution demi-normale de perchlorure de fer. Le mélange est évaporé à sec, et chauffé pendant une heure ou deux, au bain-marie. L'iode est alors complètement éliminé ; il ne reste plus qu'à caractériser le brome par les réactions connues.

— Nouveaux dérivés des éthers cyanacétique et cyanosuccinique. Note de M. L. Barthe.

Action du monobromopropionate d'éthyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Ether cyanoglutarique. — On chauffe pendant 20 heures un mélange d'alcool sodé (alcool absolu 100 gr., sodium 6 gr. 30) et de 50 gr. de β-monobromopropionate d'éthyle et de 31 gr. de cyanocétate d'éthyle. On soumet le produit à la distillation fractionnée. Il passe différents produits ; celui qui distille à 198°, rectifié et analysé, est constitué par de l'éther cyanoglutarique.

$$CHNa\left\langle\begin{array}{l}CHAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right. + CH^2.Br.CH^2CO^2C^2H^5 = NaBr + \begin{array}{l}\quad / CAz\\CH - CO^2C^2H\\|\\CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5\end{array}$$

Avec l'éther bromo isobutyrique, on obtient au bout de 16 heures de chauffe, de l'éther diméthylcyanosuccinique bouillant à 163°6. Ce composé se forme très bien, chauffé avec de l'iodure d'éthyle, puis par l'alcool absolu saturé de HCl. Cet éther n'a pas fourni l'éther isobuténytricarbonique, que Bischoff aurait obtenu par l'action de l'éther bromoisobutyrique sur l'éther malonique sodé. Il ne s'est formé aucun composé nouveau.

En chauffant au bain-marie et au réfrigérant ascendant un mélange d'éther monobromosuccinique sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé, il ne s'est pas produit le composé qui aurait dû prendre naissance d'après l'équation :

$$\begin{array}{l}CNa\left\langle\begin{array}{l}CHAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right.\\|\\CH^2CO^2C^2H^5\end{array} + \begin{array}{l}CH-CO^2C^2H^5\\|\\CHBrCO^2C^2H^5\end{array} = \begin{array}{l}CH^2 - CO^2C^2H^5\\|\\CH.CO^2C^2H^5\\|\\C\left\langle\begin{array}{l}CHAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right.\\|\\CH^2CO^2C^2H^5\end{array} + NaBr$$

Mais, si l'on chauffe pendant 4 ou 5 heures en tubes scellés des proportions équimoléculaires de ces composés, on obtient un liquide huileux, après saponification par l'acide chlorhydrique. Ce produit distille à 211° (corr.) sous 6m07 de pression; il a donné au bout de 4 mois des cristaux fondant à 181°, et qui ont les propriétés de *l'acide succinique*.

Le β-cyanotricarbollylate d'éthyle, saponifié par HCl à une température de 110 à 120°, a donné de l'acide tricarballylique.

Un mélange de β cyanotricarballylate de methyle, dissous dans l'alcool méthylique avec de l'acide chlorhydrique, abandonné à la cave pendant 16 mois, a donné un liquide huileux incolore soluble dans l'alcool, insoluble dans les alcalis, et distillant à 228°.

— Combinaisons de pyridine avec les permanganates. Note de M. T. Klobb.

De même que l'ammoniaque, la pyridine se combine aux permanganates. en donnant des précipités cristallins solubles dans l'eau. Ces composés sont légèrement explosifs; ainsi ils se décomposent brusquement avec incandescence et souvent déflagration, lorsqu'on les porte à une température déterminée, tandis que ce phénomène ne s'observe pas si l'échauffement est lent. Humectés d'acide sulfurique concentré, ou soumis à une compression brusque, ils brûlent avec vivacité. Peu stables même à froid, ils commencent à perdre de la pyridine peu de temps après leur dessiccation; une partie de l'amine réagissant sur le permanganate, le sel perd peu à peu sa solubilité dans l'eau. Aussi la préparation et la dessiccation de ces corps doivent-elles se faire à une température voisine de 0°. Les précipités sont recueillis sur de petites bourres de fulmicoton essorés à la trompe et séchés rapidement sur l'acide phosphorique anhydre. L'auteur a ainsi préparé les diverses combinaisons suivantes:

$2MnO^4Ag,\ 5C^5H^5Az$	$MnO^4Ag,\ 2C^5H^5Az$	$Mn^2O^8Cu,\ 4C^5H^5Az$
$Mn^2O^8Cu,\ 4C^5H^5Az$	$Mn^2O^8Zn,\ 4C^5H^5Az$	$Mn^2O^8Ni,\ 4C^5H^5Az$

Ces dérivés, sauf $2MnO^4AgC^5H^5Az$, qui appartient à un type spécial, détonent à la même température de 65°. C'est là précisément la température à laquelle l'acide permanganique anhydre se détruit avec explosion. Peut-être n'y a-t-il là qu'une coïncidence fortuite.

— Sur les émétiques. Note de M. Paul Adam.

Dans cette note, l'auteur cherche à démontrer que les émétiques sont des sels-éthers, surtout l'émétique proprement dit. Seuls, les acides à fonction phénolique ou alcoolique forment des combinaisons avec l'oxyde d'antimoine, l'acide borique, etc; la présence d'un oxhydryle est nécessaire. Pour préparer ces corps, on fait bouillir avec l'acide minéral, la solution aqueuse d'un sel organique. En général, l'acide libre ne réagirait pas. Si l'on examine les combinaisons avec la crème de tartre, on remarque les faits suivants :

La crème de tartre soluble, tartrate borico-potassique, ne brunit pas; le curcuma empêche la précipitation du fer par la potasse. La flamme de l'alcool n'est pas colorée en vert, excepté dans le cas où l'on aurait mis trois ou même deux molécules d'acide borique; une seule molécule d'acide borique entre en reaction; la précipitation du fer est toujours empêchée. Soubeiran, Capitaine et Kemper ont montré que la crème de tartre ne peut se combiner qu'à $\frac{1}{2}$ de Sb^2O^3. L'émétique ordinaire ne précipite à froid que lorsqu'on ajoute une quantité d'alcali égale à celle déjà existante. Il est à remarquer que le tournesol indique la neutralité, quand on a ajouté environ le quart de l'alcali nécessaire. La phénolphtaléine, la cochenille, le curcuma, indiquent la neutralité théorique, comme un essai quantitatif l'a démontré. D'autre part, la solution d'émétique même incomplètement neutralisée, abandonnée à elle-même, abandonne peu à peu de l'oxyde d'antimoine. La même solution récente, encore acide au tournesol, le bleuit après dilution. Klein a observé le même fait, pour les combinaisons boriquées de la mannite. Cette décomposition fait que les déterminations thermochimiques sont peu probantes. Suivant la dilution, les quantités de chaleur varient, en employant du carbonate de potasse, de 1 à 2 cal environ. Le dégagement de chaleur est immédiat, et la décomposition, la mise en liberté de l'oxyde d'antimoine ne le sont pas. Il y a donc réaction immédiate de l'alcali, il y a salification. Si l'on ajoute à la liqueur neutralisée la quantité d'acide chlorhydrique justement suffisante pour saturer l'alcali qu'on vient d'y mettre, on retrouve toutes les réactions de l'émétique, jusqu'à la réduction du bichromate de potasse, que ni le bitartrate de potassium, ni les sels d'antimoine ne réduisent. Or, la formation de l'émétique est lente comme une éthérification, de même que sa décomposition par les alcalis est lente comme une saponification. L'antimoine n'avait donc pas été mis en liberté par l'alcali, et celui-ci s'est combiné au COOH. L'instabilité de la solution d'émétique neutralisé explique pourquoi les tartrates neutres ne peuvent former un émétique. Il n'y pas là seulement une question de solubilité de l'oxyde d'antimoine dans le milieu. Les éthers tartriques en solution dissolvent de l'acide borique, de l'oxyde d'antimoine qui y sont à l'état de combinaison organique, et pour ce dernier corps, tout au moins, il est peu probable que ce soit le dissolvant alcoolique qui l'ait dissous en s'éthérifiant. En résumé, ces faits permettent de faire considérer l'émétique proprement dit et les corps de ce genre comme des sels-éthers, et non comme des sels doubles.

— Sur l'acide monoéthylphosphorique. Note de M. G. Cavalier.

L'acide monoéthylphosphorique $PO^4C^2H^5H^2$, obtenu par Pelouze, donne une série de sels de formule $PO^4C^2H^5M^2$, préparés autrefois par Pelouze et Church. La détermination de la chaleur de combinaison de cet acide par la baryte permet de constater, que dans la saturation complète de cet acide par deux molécules de base, la première molécule dégage une quantité de chlorure toujours plus grande que la seconde. L'acide monoéthylphosphorique a donc deux fonctions acides distinctes, et se rapproche ainsi des acides oxygénés du phosphore.

— Action du trioxyméthylène sur les alcalis, en présence du perchlorure de fer, et sur les nouveaux dérivés méthyléniques qui en résultent. Note de MM. A. Trillat et R. Cambier.

La plupart des homologues supérieurs du méthylal n'ont pas encore été préparés, à part le méthylal et son dérivé éthylique, à peine signalé; la littérature chimique est muette sur les termes supérieurs. Il en est de même pour les dérivés des alcools non saturés de la série grasse, et pour les alcools polyvalents. On peut arriver à obtenir ces dérivés par la méthode suivante :

On fait réagir le trioxyméthylène sur l'alcool, en présence d'une faible quantité de perchlorure de fer. La réaction a lieu d'après la formule générale :

$$(CH^2O)^3 + 6ROH = 3CH^2(OR)^2 + 3H^2O$$

On chauffe le mélange de trioxyméthylène et d'alcool en proportion équimoléculaire, avec une quantité de perchlorure de fer anhydre variant de 1 à 4 0/0. La durée de chauffe varie de 2 à 10 heures, puis on isole le produit, soit par simple distillation, soit par un lavage à l'eau, qui dissout l'excès d'alcool, toujours plus soluble que son dérivé méthylénique. Ces dérivés sont des corps liquides incolores, doués d'une odeur agréable, bouillant sans décomposition Les termes supérieurs sont insolubles dans l'eau, avec laquelle ils donnent des hydrates. Ils dissolvent l'iode et le soufre à partir du dérivé propylique. L'acide nitrique les oxyde violemment; le chlore et le brome agissent vivement sur eux. L'acide sulfurique les dédouble en régénérant le trioxyméthylène. On peut caractériser cette classe de composés par la combinaison colorée qu'ils donnent avec la dyméthylaniline, en présence d'un acide et d'un oxydant. Cette méthode a été appliquée aux alcools gras saturés, aux alcools non saturés, aux alcools plurivalents. Les auteurs décrivent une longue série de composés qu'ils ont ainsi obtenus.

— Mécanisme de l'action du chlore sur l'alcool isobutylique. Note de M. A. Brochet.

Lorsqu'on fait réagir à froid le chlore sur l'alcool isobutylique refroidi, on obtient deux couches liquides; la supérieure trouble contient de l'eau, de l'alcool non attaqué, de l'aldéhyde chloro-isobutylique-α; l'inférieure, qui est mobile et limpide, est presque entièrement constituée par un corps distillant entre 190° et 195°, qui est l'oxyde d'isobutyle dichloré. Ce corps est un liquide très mobile réfringent, bouillant à 192°5 sous la pression de 760m. La densité est égale à 1.031. Il a une odeur éthérée très agréable, lorsqu'il vient d'être distillé dans le vide; mais l'humidité le décomposant, il émet bientôt l'odeur de l'acide chlorhydrique.

L'eau à 100° le décompose rapidement, en donnant HCl, l'aldéhyde chloroisobutyrique-α. et l'isobutyrol diisobutylique chloré $(CH^3)^2CCl.CH(OC^4H^9)^2$ bouillant à 115-220°. Les alcalis provoquent la même décomposition; les alcools, notamment l'isobutol, agissent de même à l'ébullition; l'éthylate et l'isobutylate de sodium donnent lieu à une réaction analogue.

Avec l'anhydride acétique, il y a production d'aldéhyde chloroisobutylique-α et d'acétate d'isobutyle; l'uréthane donne l'isobutylidène uréthane chloré.

— Recherches sur la matière pigmentaire du *Pyrrochoris apterus*. Note de M. Phisalix.

La matière colorante rouge du tégument du Pyrrochoris apterus, isolée par le sulfure de carbone, semble se rapprocher de la carotine, dont elle donne le spectre d'absorption en solution dans l'alcool ou le pétrole. De plus, l'acide sulfurique concentré donne une coloration bleu-verdâtre; dans les mêmes conditions, la carotine produit avec cet acide une couleur bleu-indigo.

— Sur les relations de la corde dorsale et de l'hypophyse chez les oiseaux Note de M. G. St-Remy.

— Sur une nouvelle grégarine de la famille des Dactylophorides, parasite des géophiles. Note de M. Louis Léger.

— Sur une maladie de la vigne causée par le Botrytis cinerea. Note de M. Ravay.

Cette maladie rappelle le mildew, mais elle en diffère par l'absence de fructifications blanches du Peronospora viticola à l'envers de la feuille; par contre, sur les deux faces, mais surtout en dessous, elles portent une moisissure grise.

— Sur une Ustilaginée parasite de la betterave (*Entyloma leproideum*). Note de M. Trabut.

Les betteraves atteintes de cette maladie présentent au niveau de l'emplacement des premières feuilles cueillies, des nodosités d'un volume considérable, atteignant la grosseur du poing. Certaines betteraves portent une rangée complète de ces nodosités, dont le poids peut égaler le tiers de celui de la racine. Cette affection est produite par un champignon qui parait être un *Entyloma*. L'auteur pense que ce nouveau parasite doit être recherché chez les *Beta vulgaris* spontanés, très abondants en Algérie où la maladie a été remarquée. Il est probable que l'*Entyloma* en question vit sur la plante sauvage, sans avoir attiré, jusqu'à ce jour, l'attention des mycologues.

— Contribution à l'étude des geoclases conjuguées. Note de M. Stanislas Meunier.

— Variations de la période latente de coagulation du lait présuré. Note de M. Pagès.

La période latente de coagulation du lait présuré est le temps qui s'écoule depuis la mise en présure, jusqu'à la prise en masse du liquide. Dans les conditions normales, en dehors de toute falsification, cette période varie notablement; chez une même espèce, les causes de ces variations peuvent être rapportées à l'animal, aux conditions hygiéniques et alimentaires dans lesquelles il vit, ou aux modifications subies par le lait lui-même depuis la traite. (Toutes ces conditions influent du reste sur la nature du lait, comme l'ont démontré tous ceux qui se sont occupés de cette question).

— M. Foveau de Courmelles adresse une note ayant pour titre : *De la comparabilité des courants d'induction employés en Electrothérapie.*

Séance du 11 juin. — Note sur le grand équatorial coudé de l'observatoire de Paris, par M. Lœwy.

— La matière verte chez les Phyllies-Orthoptères de la famille des *Phasmides*. Note de MM. Becquerel et Ch. Brongniart.

Cette note a pour but de démontrer la présence de la chlorophylle dans les Phyllies de l'ordre Orthoptère qui vit aux Seychelles, à Java, à Sumatra, à Bornéo, au Laos, à Sylhet dans l'Inde, et à la Nouvelle Calédonie. Ces insectes, dont la femelle ne vole pas, et dont le mâle vole à peine, ressemblent absolument à une feuille. Si l'on fait l'examen histologique de ces animaux, on remarque sous les lames de la membrane chitineuse de grosses cellules à grains ovoïdes amorphes, qui présentent au spectroscope le spectre de la chlorophylle, soit qu'on les examine sur l'animal vivant, soit qu'on soumette au spectroscope les produits de la digestion des Phyllies broyés dans de l'alcool absolu.

— Sur les homologues de la quinine ; leur action physiologique et thérapeutique, par M. E. Grimaux, avec la collaboration de MM. Laborde et Bourru.

On sait, d'après les recherches de MM. Arnaud et Grimaux, que la cupréine est un alcaloïde phénol dont l'éther méthylique est identique avec la quinine. Le procédé qui a servi à préparer cet éther méthylique a été employé pour préparer les homologues supérieurs : éthylique, propylique et amylique.

L'action physiologique de la cupréine, administrée en injections sous-cutanées, amène un abaissement thermique de 1° ; elle est moitié moins toxique que la quinine.

La quinéthyline (éther éthylique) produit l'ivresse quinique, l'analgésie du membre injecté, la stupeur, un tremblement bilatéral, un abaissement thermique de 2° à 3°; elle est plus toxique que la cupréine et la quinine ; 0 gr. 15 amènent la mort chez un cobaye de 400 grammes.

L'éther propylique donne lieu aux mêmes troubles que la quinéthyline à la dose de 0 gr. 025, chez un cobaye de 400 grammes; elle produit un abaissement de température de 2° au bout de 15 minutes, et de 5° au bout de 2 heures. Elle est quatre fois plus toxique que la quinine.

Effets thérapeutiques. — La cupréine n'agit dans les cas de fièvre paludéenne, qu'à la dose minima de 1 gramme; son action est lente, et ne se fait pas sentir au premier accès ; son action antipériodique est moitié moindre que celle de la quinine, elle ne produit ni vertiges ni bourdonnements. La quinéthyline administrée à l'état de sulfate basique, a réussi à la dose de 0,50 à 0,75 dans la fièvre paludéenne, là où la quinine avait échoué. Elle a aussi coupé sans retour un accès de fièvre méningétique contre lequel dix doses de sulfate de quinine n'avaient pas réussi. Quatre doses de 0,50 de quinéthyline ont suffi ; son action est donc antipériodique ; elle ne donne pas de vertiges ni bourdonnements ; elle est supérieure à la quinine.

La quino-propyline administrée à des doses ne dépassant pas 0 gr. 60, à cause de son action toxique, agit comme antipériodique ; son action hypothermique s'est surtout montrée dans le cours d'une fièvre typhoïde. Cette base est très-toxique.

— Observations de la planète AV (Courty, 11 février 1894) AZ (Courty, 5 mars 1894), et de la comète Denning (26 mars 1894) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet, L. Picart, Courty. Note de M. Rayet.

— Découverte de champtosauriens dans les gisements de phosphorites du suessonien d'Algérie. Note de M. Pomel.

— M. E. Jordan fait hommage à l'Académie du tome II de son ouvrage intitulé : *Cours d'analyse de l'Ecole Polytechnique.*

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie d'un volume intitulé : *Théorie des oscillations électriques*, et du tome II de son ouvrage : *Sur les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste.*

— M. Cannizzaro est nommé membre correspondant pour la section de chimie, en remplacement de feu M. de Marignac, par 35 voix contre 7, donnés à M. Mendeleief.

— Commissions des prix pour 1894 :

Prix Vaillant. — MM. Fizeau, Daubrée, Bertrand, Berthelot, Darboux.

Prix Gay. — MM. Grandidier, Bouquet de la Grye, Van Tieghen, Bassot, Milne-Edwards.

Prix Pourat. — MM Bouchard, Marey, Chauveau, Rouvier.

— Sur la chromosphère du soleil. Réponse à la dernière note de M. Hale. Note de M. Deslandres.

— Application nouvelle de la gélatine bichromatée. Note de M. Izarn.

Cette nouvelle application consiste à recouvrir d'une couche de gélatine les surfaces argentées des miroirs télescopiques et autres, pour les préserver de l'action des gaz de l'atmosphère, qui les altèrent si rapidement.

— Sur une application des fractions continues. Note de M. Stieltjes.

— Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre Note de M. Stouff.

— Sur l'aimantation produite par des courants hertziens. Un diélectrique magnétique. Note de M. Birkeland.

— Sur la nature de la conductibilité électrique. Note de M. Vaschy.

— Mesure et comparaison de coefficients d'induction propre par les courants alternatifs à grande fréquence.

— Sur la moyenne distance géométrique des éléments d'un ensemble de surface, et son application au calcul des coefficients d'induction. Note de M. Charles-Eugène Guye.

— Sur le dosage de l'iode. Note de MM. Villiers et Fayolle.

Cette méthode est celle indiquée par Duflos, combinée avec l'emploi du sulfure de carbone. La solution à titrer, qui doit être exempte d'acide azotique, est placée dans une boule à robinet de verre soigneusement graissé, où l'on a mis préalablement du sulfure de carbone ; on ajoute alors un léger excès de perchlorure de fer exempt de chlore libre, par exemple 5 cc. d'une solution demi-normale pour un centigramme d'iode. Ou épuise le liquide, jusqu'à ce que de nouvelles additions de sulfure de carbone suivies de décantation, ne se colorent plus. Quatre lavages suffisent généralement. Le sulfure de carbone réuni dans une seconde boule à robinet est lavé avec un peu d'eau, pour enlever les traces de perchlorure de fer qui auraient pu être entraînées dans l'épuisement précédent, et le sulfure de carbone ainsi décanté dans un flacon à émeri, les gouttes qui ne sont pas rassemblées étant entraînées par addition d'un petit volume de sulfure de carbone. On dose directement l'iode dissous, à l'aide d'une dissolution préalablement titrée d'hyposulfite de soude.

— Sur les sulfates acides d'aniline et des toluidines ortho et para, par M. Hitzel.

Les sulfates acides d'aniline et des toluidines ne paraissent pas avoir été obtenus. On les prépare facilement en superposant une solution saturée à chaud des sulfates neutres à une couche d'acide sulfurique concentré, contenue dans un vase large. Dans ces conditions, le sel neutre reste dissous,

probablement à la suite de la chaleur dégagée par l'hydratation de l'acide. On abandonne le tout au refroidissement qui doit aller au moins à zéro. La cristallisation des sels acides se fera d'autant mieux, que le refroidissement aura été plus considérable. La diffusion s'opère peu à peu : elle est généralement achevée au bout d'environ 24 heures, et la couche supérieure du liquide se remplit de beaux cristaux du sulfate acide.

On décante le liquide, et on étend les cristaux sur une plaque poreuse qu'on place sous un dessiccateur. La moyenne partie de l'eau-mère acide qui les imprègne est absorbée ; on les exprime entre du papier à filtrer jusqu'à complète dessiccation. Ces sulfates acides sont inaltérables à l'air sec. Ils sont hygroscopiques : mis en contact avec les dissolvants, ils deviennent opaques, et se décomposent souvent par l'action d'une température de 100°, ils s'altèrent peu à peu et se colorent.

Sulfate acide d'aniline SO^4H^2 $(C^6H^7Az) + \frac{1}{2} H^2O$. Lames blanches. Sulfate acide d'ortholuidine SO^4H^2 $(C^7H^9Az) + H^2O$. Grandes lames d'apparence rhomboïdale.

Sulfate acide de paratoluidine. Grandes aiguilles répondant à la formule SO^4H^2 $(C^7H^9Az) + H^2O$.

— Synthèse de dérivés hexaméthyléniques-triéthylphloroglucine. Note de M. Combes.

Par l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur le chlorure de butyryle, on obtient un composé $C^{12}H^{18}O^2$ solide, incolore, fusible à 107°, distillant à 216° sous une pression de 15^m, complètement insoluble dans l'eau, soluble très facilement dans les solvants organiques. Il agit vis à vis de la phtaléine du phénol et du tournesol, comme un acide monobasique ; ses sels sont parfaitement neutres vis à vis des deux réactifs ; il ne contient pas d'oxhydryle, car il n'est attaqué ni par le chlorure d'acétyle, ni par le bichlorure de phosphore, ni par l'anhydride acétique ; le perchlorure de phosphore ne l'attaque que lentement à froid sans dégagement de HCl. Tous ces faits permettent de penser que l'on n'a pas affaire à une véritable fonction acide, mais à un produit analogue aux dicétones 1-3 On n'observe aucune hydratation, quand on dissout ce composé, soit à froid, soit à 100°, dans un grand excès de potasse. On peut le précipiter de sa solution, au moyen de l'acide chlorhydrique, avec ses propriétés et son point de fusion primitif, ce qui écarte toute possibilité d'une fonction anhydride, d'acide ou d'une *olide* ?

Si, dans la préparation de ce corps, on fait réagir le chlorure d'aluminium sur le chlorure de butyryle en présence du chloroforme, on obtient un corps qui résulte de la combinaison de 2 molécules de chlorure de butyryle au lieu de trois, et ce produit, traité par l'eau, donne CO^2 et de la butyrone (heptanone.) C'est la réaction d'une troisième molécule de chlorure sur le premier corps qui donne le composé $C^{12}H^{18}O^3$

En outre, ce dernier, chauffé en tubes scellés, pendant 2 heures à 150°-160° avec un grand excès de potasse (4 mol. pour 1) diluée (à 25 0/0 environ), il se produit un dédoublement : 1° en butyrone ; 2° en acide carbonique ; 3° acide butyrique normal. Ces propriétés permettent d'attribuer au corps $C^{12}H^{18}O^3$ la formule de constitution suivante :

```
                          CO
                         /  \
CH³ — CH² — CH               CH — CH² — CH³
                       |      |
                       CO     CO
                         \   /
                          CH — CH² — CH³
```

Du reste, la phénylhydrazine se combine avec lui au bain-marie, et trois molécules de phénylhydrazine entrent en réaction. Les analogies avec la phloroglucine, qui, d'après la synthèse de M. Von Bayer, doit être considérée comme un dérivé hexaméthylénique, la cyclohexanetrione, sont complètes. M. Marguliès a montré que la phloroglucine hexaméthyle se dédouble sous l'influence de l'acide iodhydrique à 200° en diméthyl 2 : 4. pentane, acide butyrique et acide carbonique ; d'après Herzog et Zeisel, la tétraéthyldibromophloroglucine est décomposée par la potasse alcoolique en tétraéthylacétone (diéthyl 3 : 5 heptone-4) acides oxalique et carbonique. De plus, la phloroglucine traitée à 160° par la potasse, donne de l'acétone, de l'acide acétique, et de l'acide carbonique. En conséquence, le corps $C^{12}H^{18}O^3$ est donc la triéthylphloroglucine (triéthyl 1 : 3 : 5 cyclohexanetrione 2 : 4.6).

— Composition qualitative des créosotes officinales de bois de hêtre et de bois de chêne. Note de MM. Béhal et Choay.

Les auteurs ont cherché à isoler les principes constituant les créosotes de hêtre et de chêne qui sont employées en pharmacie. On nomme créosote l'ensemble des phénols passant à la distillation de 200° à 220°. Le Codex français exige pour la créosote un point d'ébullition de 200° à 210° ; la créosote suisse doit distiller de 200° à 210°, les créosotes allemandes et russes de 205° à 220°. Les créosotes employées pour les recherches ci-contre ont été rectifiées, de façon à obtenir un produit distillant de 200° à 220° et au-dessus ; celle de hêtre a été trouvée, au point de vue qualitatif, identique à celle de chêne. Pour séparer les monophénols des éthers méthyliques des diphénols, on a diméthylé ces derniers, soit en chauffant la créosote à 180° dans un autoclave avec HCl, soit en faisant passer dans la créosote chauffée avec un peu d'eau à 100°, un courant de HBr. Quand la diméthylation est complète, on entraine par un courant de vapeur d'eau les monophénols, tandis que les diphénols peu ou pas volatils dans ces conditions restent dans l'appareil distillateur. On recueille et rectifie les monophénols, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation sensible dans la distillation. Puis, on transforme chacune des portions à point fixe, en dérivés benzoïques, on rectifie les éthers benzoïques, puis on saponifie et refait une seconde fois les benzoates que l'on saponifie de nouveau, de manière à obtenir le phénol pur. On peut aussi préparer des termes nitrés ou bromés. Cette manière d'opérer a permis de caractériser le phénol, les ortho, para et métacrésylols, orthoéthylphénols, le métaxylénol 1.3 4, le métaxylénol 1.3.5.

Les éthers méthyliques des diphénols ont été isolés à l'état de sels de strontium. Pour cela, on additionne la créosote d'un lait de strontium. La combinaison insoluble a été lavée après repos avec un peu d'eau, puis à l'alcool, les sels strontianiques ont été décomposés par HCl. Les éthers de

diphénols, rectifiés au tube Lebel et Hennuyer, ont donné trois points fixes de distillation vers 205°, 220°, 230°. La portion se rapportant à 205°, refroidie et amorcée avec le gayacol cristallisé, n'a pas tardé à donner des cristaux. Les portions 220° et 230° ont été transformées en carbonates, par l'oxychlorure de carbone en liqueur alcaline, l'huile formée a été laissée 24 heures en contact avec la solution et s'est solidifiée.

La portion 220° a donné un éther carbonique cristallisé dans l'alcool et fusible à 143°. La portion 230° a donné un carbonate très peu soluble dans l'éther, cristallisant dans l'alcool, et fusible à 108°,5. Le premier de ces carbonates répond au créosol, dont les propriétés diffèrent notablement de celles indiquées jusqu'ici; sa densité à 0° est 1,112, et il bout à 221°-222° sous 758 m/m de pression. Le second répond à un éthylgayacol $C^2H^5.C^6H^3$ OH, OCH^3 (1 : 4.3). Sa densité à 0° est 1,0959, il bout à 229°-230.

Indépendamment des produits que l'on a caractérisés, la créosote contient une petite quantité de dérivés sulfurés, probablement des thiophénols, et aussi un corps qui vire au bleu par l'ammoniaque et l'air, et au rouge par les acides.

— Action des bases aromatiques primaires sur les composés cétoniques dissymétriques. Note de M. L. Simon

Lorsqu'on fait réagir l'acide pyruvique très pur CH^3-CO-COOH sur une base primaire en solution éthérée, il ne se produit pas de sel, ou, s'il s'en produit un, ce n'est que transitoirement; l'auteur, dans les conditions où il a opéré, n'en a jamais isolé. On peut, par contre, isoler trois types de combinaisons, en des proportions fort inégales qui dépendent au surplus de la nature des bases employées; par exemple l'aniline — on a opéré sur l'aniline, l'ortho et la paratoluidine — peut donner à froid avec l'acide pyruvique: 1° L'acide anilpyruvique $C^9H^9AzO^2 = CH^3C\ (AzC^6H^5) - COOH$, corps instable fusible à 126° en se décomposant, et altéré profondément par l'eau et l'alcool à froid, insoluble dans le *chloroforme et l'éther*, un peu soluble dans l'éther acétique et la benzine chauds. L'acide sulfurique concentré le dissout, en donnant une belle coloration rouge vineux qui disparaît par addition d'eau, vire au jaune lorsqu'on le chauffe, ou spontanément à l'air.

2° L'acide méthylquinoléine carbonique ou aniluvitonique

$$C^9H^5Az\ (CH^3)\ CO^2H$$

plus stable que le précédent, dont il dérive par l'action de l'eau ou de la chaleur seule, cristallisant en beaux cristaux jaunes solubles dans l'eau et l'alcool à chaud, *insolubles dans le chloroforme* bouillant. Ce corps fond à 246°, perdant CO^2 et donnant une méthylquinoléine. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune; la solution et la coloration persistent lorsqu'on dilue la liqueur.

3° Enfin, l'aniline peut donner naissance à un troisième corps très stable auquel l'auteur attribue provisoirement la composition

$$C^{12}H^{13}AzO^2$$

Ce composé est particulièrement stable; il fond bien vers 188°, et se solidifie sans altération en beaux cristaux aciculaires caractéristiques, présentant de belles colorations sous le microscope polarisant; il peut même distiller. Il est peu soluble dans l'éther et l'acide acétique, insoluble dans l'eau et dans le benzène froids, *très soluble dans le chloroforme chaud*, d'où il se précipite intégralement par refroidissement. Il se dissout dans l'acide sulfurique froid, plus facilement à chaud, et il est précipité de sa solution par l'eau; il n'est ni altéré ni dissous sensiblement à l'ébullition avec des solutions aqueuses concentrées, ou étendues de potasse.

II. — Lorsqu'on fait réagir une base aromatique primaire sur un éther de l'acide pyruvique en solution éthérée ou chloroformique, ou même sans dissolvant, une partie de l'alcool se régénère, et il se forme un seul composé bien cristallisé fusible, sans décomposition, soluble dans l'ether, le chloroforme, le benzène et l'acide sulfurique dont on peut le retirer en étendant la liqueur d'eau. Le corps ainsi produit répond à la formule suivante dans le cas de l'aniline:

$$C^5H^5O\ (Az\ C^6H^5)\ CO^2R$$

La réaction peut s'exprimer par la formule:

$$2\ (CH^3 - CO - CO^2R) + 2\ (C^6H^5AzH^2) = C^5H^5\ (C^6H^5Az)^2\ CO^2R + 2H^2O + R\ (OH)$$

III. — L'acide phénylglyoxylique donne avec l'aniline des paillettes blanches de phénylglyoxylate d'aniline. Il n'y a pas à froid migration du sel d'aniline avec formation d'un acide anilé et départ d'eau. L'action de la chaleur sur le sel d'aniline semble indiquer une migration vers 90°.

En tous cas, si l'on soumet ce sel à la distillation, il passe d'abord un peu d'eau, puis, vers 300°, un liquide à odeur agréable qui se concrète en cristaux fondant à 52°, soluble dans l'éther et l'alcool, et dont la composition répond à une phenanthridine. La formation de ce composé s'explique, si l'on suppose qu'après migration il se forme un noyau fermé avec départ d'une molécule de CO^2.

Az CO²H Az

Les recherches ont été entreprises dans l'espoir de découvrir dans les combinaisons anilées de la forme

$$\begin{array}{c} R - C - R' \\ | \\ Az\ (C^6H^5) \end{array}$$

des manifestations isomériques analogues à celles qui ont été établies pour les oximes, et dont on a récemment trouvé des exemples pour les hydrazones. Dans les condensations précédentes, qui ont été effectuées à froid et en l'absence de tout agent de condensation capable de produire des migrations, *on n'a jamais observé d'isomerie*. Ce point est définitivement acquis.

— Sur la stabilité des solutions aqueuses de bichlorure de mercure. Note de M. E. Burcker.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1° Les eaux ordinaires, par les principes qu'elles contiennent, provoquent la décomposition immédiate du bichlorure de mercure, et cette décomposition continue sous l'influence combinée de l'air et de la lumière, ainsi que des principes minéraux et organiques contenus dans l'eau et amenés par l'air ;

2° La décomposition commencée s'arrête, ou du moins devient insignifiante, lorsque la dissolution est soustraite à l'action de l'air et de la lumière ;

3° Les dissolutions de bichlorure de mercure préparées à l'aide de l'eau distillée pure ne subissent que des décompositions insignifiantes, même lorsqu'elles restent exposées à l'air et à la lumière.

— Sur la préparation de l'éthylène perchloré et l'action de l'oxygène ozonisé sur ce corps. Note de M. A. Besson.

La disposition expérimentale pour obtenir l'éthylène perchloré, consistait à faire passer à travers un tube de verre vert de gros diamètre bourré de pierre ponce, un courant d'hydrogène entraînant des vapeurs de CCl^4. Si on opère à une température inférieure au rouge, voisine de celle où du charbon est mis en liberté, avec une pierre ponce bien poreuse et de l'hydrogène en excès, il ne se produit presque pas de C^2Cl^6, mais on obtient du C^2Cl^4 en proportion pouvant dépasser 10 °/₀ du tétrachlorure mis en expérience. On peut du reste, après un premier passage, chasser l'hydrogène par CO^2, et recommencer sur les parties les plus volatiles.

L'éthylène perchloré a été soumis à l'action de l'oxygène ozonisé. Il réagit mal à 0° sur ce corps ; si l'on élève la température vers 30°, on obtient de petites quantités d'oxychlorure. Si l'on prolonge l'expérience quelques jours, on obtient, après avoir chassé $COCl^2$, un liquide à odeur désagréable, fumant à l'air, dont on peut séparer par fractionnement du C^2Cl^4 et de l'aldéhyde perchloré caractérisé par sa transformation en acide acétique trichloré par l'action de l'eau.

$$\begin{array}{l} C\,Cl^3 \\ | \\ C\,OCl \end{array} + H^2O = HCl + \begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Ce résultat de l'oxydation du corps C^2Cl^4, que l'on représente généralement par $\begin{array}{l} C\,Cl^2 \\ \| \\ C\,Cl^2 \end{array}$ peut paraître surprenant, étant donné la température à laquelle on a opéré. La formation du corps $\begin{array}{l} CCl^2 \\ | \\ CCl^2 \end{array}\!\!> O$ paraîtrait plus naturelle ; la production de l'aldéhyde perchloré résulterait plus naturellement de l'oxydation du composé hypothétique $\begin{array}{l} C\,Cl^3 \\ | \\ C\,Cl \end{array}$ dans lequel l'un des carbones fonctionnerait comme dissolvant. Mais les fractionnements les plus minutieux sur C^2Cl^4 n'ont pas permis d'isoler deux corps différents dans le produit soumis à l'oxydation par l'ozone. D'ailleurs, l'aldéhyde perchlorée avait déjà été obtenue comme produit d'oxydation de C^2Cl^4 par SO^3, mais à une température supérieure à 100°, température qui expliquerait la migration du chlore.

Cependant, l'existence de l'oxyde d'éthylène perchloré ne semble pas douteuse : il semble se former en très petites quantités dans cette oxydation par l'ozone ; en effet, en poussant la distillation dans l'air jusqu'au bout, une petite quantité de liquide restant dans l'appareil distillatoire se décomposait avec une forte explosion. En reprenant la réaction sur une quantité assez considérable de matière maintenue aux environs de 10° pendant une quinzaine de jours d'expérience, l'auteur remarqua, après séparation de l'excès de C^2Cl^4 et de l'aldéhyde perchloré, par distillation sous pression réduite de 2 cm. de mercure, et après élimination de l'acide trichloracétique qui aurait pu se produire, qu'il restait une petite quantité d'un liquide sirupeux, par la présence d'un corps solide dissous. Celui-ci se sépare par volatilisation dans le vide à 100°, il est fusible à 180° et possède une odeur désagréable ; il est insoluble dans l'eau qui ne le décompose pas. Sa composition n'a pu être établie exactement : il semble être constitué par un mélange d'éthane perchloré C^2Cl^6 avec un oxychlorure qui serait solide également et lui communiquerait son odeur ; cette hypothèse est confirmée par la valeur du point de fusion notablement supérieur à celle, 160° de C^2Cl^6.

Le liquide restant distille en moyenne partie vers 110°, sous pression de 2 cm. de mercure ; il est insoluble, indécomposable par l'eau, à odeur d'aldéhyde perchloré ; la quantité obtenue pure a été insuffisante pour pouvoir l'analyser complètement, mais le dosage du carbone correspond bien à la composition du corps $\begin{array}{l} CCl^2 \\ CCl^2 \end{array}\!\!> O$. Dans l'eau, il se décompose avec explosion à la température de l'ébullition.

— Sur une ptomaïne extraite des urines dans le cancer. Note de M. A. B. Griffiths.

Cette ptomaïne, isolée en traitant l'urine par le carbonate de soude et l'éther, est en aiguilles blanches microscopiques solubles dans l'eau, à réaction alcaline. Elle forme un chloroplatinate, un chloroaurate, elle donne un précipité jaune avec l'acide phosphotungstique, brunâtre avec l'acide phosphomolybdique, et rouge avec le nitrate d'argent. Le chlorure mercurique forme un précipité gris et le

réactif de Nessler un précipité brunâtre. L'analyse lui attribue la composition : $C^8H^5AzO^6$; c'est une base très vénéneuse qui produit la fièvre et la mort dans les trois heures.

— Recherches sur l'oreille interne de la Roussette de l'Inde (*Pteropus medius*). Note de M. Beauregard.

— Sur les caractères et l'évolution des Lomisinées, nouveau groupe de crustacés anomoures. Note de M. E.-L. Bouvier.

— Du développement et de la formation des canaux excréteurs de la Cercaire hérissée. Note de M. J. Chatin.

— Les diptères parasites des Acridiens ; les nuscides ovipares à larves aophages. Les diptères fouisseurs. Note de M. Kunckel d'Herculaïs.

— Les communications intercellulaires chez les lichens. Note de M. G. Poirault.

— Sur les lignes géologiques des environs de l'observatoire d'Abbadia (Basses-Pyrénées.) Note de M. Stuart-Menteath.

— Lutte contre le phylloxera. Note de M. Rabourdin.

Les vignes traitées par la méthode ci-contre sont plantées sur un terrain argilo-siliceux où le gros sable domine avec sous-sol calcaire.

Ces vignes ont été défendues contre l'oïdium par le soufrage, et contre le mildew par des pulvérisations de sulfate de cuivre.

Pour les défendre contre le phylloxera, on a employé la solution suivante :

Sulfate de zinc...........	3 kg.
Acide sulfurique.........	500 gr.
Eau.....................	100 litres

Ce qui met 60 grammes de sulfate par pied de vigne ; la partie déchaussée a été saupoudrée de 500 grammes de phosphate métallurgique du Creusot, semé en poudre sur toute la surface déchaussée. Après quelques jours, quand l'air a eu suffisamment neutralisé l'alcalinité du phosphate, les pieds ont été remblayés. Des pieds en traitement depuis deux ans ont été arrachés en assez bon état de végétation et présentant des raisins ; on n'a pas trouvé d'insectes vivants.

Séance du 18 juin. — M. le Président donne lecture du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. d'Arsonval, pour remplir la place laissée vacante dans la section de médecine et chirurgie, par le décès de M. Brown-Séquard.

— Sur le satellite de Neptune. Note de M. Tisserand.

— Le principe du travail maximum et l'entropie, par M. Berthelot.

L'action chimique est le plus souvent accompagnée par un dégagement de chaleur. Lorsque des corps réagissent avec production de chaleur, on a une réaction *endothermique ;* lorsqu'il y a absorption de chaleur, la réaction est *exothermique.*

Les quantités de chaleur qui interviennent dans un phénomène exothermique sont de divers ordres. Ce sont : celles qui répondent aux travaux extérieurs; celles qui répondent aux changements d'états purement physiques : fusion et volatilisation ; celles qui sont mises en jeu par l'intervention additionnelle physico-chimique de l'eau et des dissolvants intermédiaires passés sous silence dans les écritures ordinaires des réactions ; enfin les quantités de chaleur absorbées dans les décompositions chimiques réversibles. Toutes ces quantités sont susceptibles d'être mesurées par des expériences spéciales. On les retranche de la chaleur brute, dégagée dans la transformation, et il reste la chaleur chimique proprement dite, dont la grandeur relative détermine les phénomènes.

Bref, il y a deux sortes de phénomènes à considérer : ceux qu'on peut attribuer aux énergies internes du système, lesquels jouent le rôle principal, toutes les fois qu'il n'existe aucun composé dissocié ; et les énergies extérieures d'ordre calorifique, qui interviennent d'une façon incontestable et à température constante, de façon à fournir la chaleur absorbée dans la dissociation. En dehors de ce dernier état, M. Berthelot fait remarquer qu'il ne fait jouer aucun rôle dans un système maintenu à température constante.

Principe du travail maximum. — Envisageons les combinaisons chimiques à partir de certains éléments A. B. C. D. E.... pris comme état initial et constituant différents systèmes finaux de composés. Supposons ces corps tout simples, privés de chaleur, ce qui répond à la notion théorique du zéro absolu. En passant des éléments libres à l'un quelconque des systèmes finaux indiqués ci-dessus, il y a perte ou gain d'une certaine énergie représentable par un travail, ou, ce qui est équivalent, par une quantité de chaleur Q. Pour d'autres systèmes finaux, on aura Q' Q'', etc. Observons que les corps envisagés comme privés de chaleur ne sauraient affecter qu'un seul état physique, l'état solide; ceci étant admis, les quantités Q Q' Q'' sont bien définies *a priori*. En outre, on est autorisé à admettre que les chaleurs spécifiques des solides à basse température sont sensiblement constantes, ce qui facilite les calculs, et de plus, d'après la loi de Kopp, la chaleur spécifique d'un composé pris à l'état solide, est sensiblement égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments solides. D'après ces conditions, et dans les limites des vérifications expérimentales, la chaleur dégagée par la combinaison des éléments rapportés à l'état solide, peut être regardée comme sensiblement indépendante de la température. Aussi est-ce cette quantité de chaleur qui a été prise comme base fondamentale des comparaisons en thermochimie ; c'est sur elle que reposent la plupart des vérifications du travail maximum. Un tel mode de comparaison exclut la chaleur mise en jeu par les changements d'état physique. En conséquence, si on a plusieurs systèmes de combinaisons solides engendrées par la combinaison de mêmes éléments, Q Q' Q'' étant les quantités de chaleur dégagées par la formation de chacun de ces systèmes respectifs, le principe du travail maximum signifie que le système défi-

nitif vers lequel tendra la combinaison des éléments sera celui parmi lequel Q est le plus grand possible : Q > Q' > Q''. Or, cette évaluation est facile à faire dans la plupart des cas en chimie minerale.

Entropie. — Passons maintenant à la notion de l'entropie, qui conduit à celle d'une certaine quantité de chaleur non transformable en travail dans les changements mécaniques et physico-chimiques. D'après les principes de thermodynamique, lorsqu'un système passe d'un état à un état (b) à température constante, la chaleur dégagée par ce changement, rapportée à l'état actuel du corps, est toujours supérieure au produit de la température absolue T par la perte d'entropie (Sa-Sb.)

La quantite K-T (Sa-Sb) constitue l'énergie transformable en travail. Si T (Sa-Sb) est négligeable ou suffisamment petit en raison de la petitesse de (Sa-Sb) ou de celle de T, il reste K > 0, ce qui se rapproche de l'énoncé primitif du travail maximum.

Dans le nouvel énoncé, ce principe se retrouve exact, et avec une évaluation du travail analogue ; au lieu de défalquer de la chaleur totale, les chaleurs latentes de fusion, de solubilisation, de dissociation, on en defalque la chaleur non transformable en travail mécanique, quantité dont les chaleurs latentes forment une grande partie ; et ce que M. Berthelot a appelé *chaleur chimique*, correspond ici sensiblement à la chaleur transformable du travail. Cet énoncé est plus général, puisqu'il embrasse à la fois les corps sous leurs différents états physiques, et comprend également les cas d'équilibre de dissociation et de non-équilibre : mais il est plus limité quant à l'ordre de réactions, attendu que la démonstration du théorème précédent n'a de sens physique, que si le système possède une entropie calculable, ou s'il existe quelque moyen pour faire passer le système en sens inverse de l'état (b) à l'état (o) par voie réversible, comme par exemple la fusion, la volatilisation, la dissociation ; au contraire, pour les changements chimiques non compris dans l'indication précédente, le théorème de l'entropie n'est plus démontrable.

En effet, prenons l'énoncé suivant : « Si un composé est formé avec absorption de chaleur, plus la température sera élevée, plus la masse du composé sera grande » ; il faudrait, pour être correct, que cet énoncé soit additionné des mots : « au moment de l'équilibre », c'est-à-dire que l'énoncé suppose qu'il y a à chaque instant reversibilité entre la formation et la décomposition des combinaisons endothermiques. Or, en fait, d'après l'expérience, cette reversibilité n'existe que pour les combinaisons exothermiques, et à partir d'une certaine température ; c'est ce que l'on appelle la dissociation ; cependant, il y a des exceptions à cette règle, car on connaît beaucoup de combinaisons accomplies en théorie avec dégagement de chaleur, et décomposables en fait avec absorption de chaleur, sans être susceptibles de dissociation reversible ; le gaz ammoniaque, par exemple ; l'acide iodique qui se produit indirectement, et se décompose entièrement sans donner lieu aux phénomènes de dissociation, etc. On peut citer encore d'autres exemples, ce qui prouve que la notion de reversibilité ne paraît donc pas applicable à de tels composés tant qu'ils demeurent endothermiques.

Cette notion n'implique pas qu'une combinaison endothermique à la température ordinaire, ne puisse se former directement à une température plus élevée, comme cela a lieu pour la synthèse de l'acétylène, et celle du sulfure de carbone à la température ordinaire.

De ces faits, il résulte que l'entropie ne saurait être définie rigoureusement en l'etat actuel de nos connaissances, autrement que dans un sens purement mathématique.

En terminant sa Note, M. Berthelot compare les previsions qui résultent du principe de l'entropie, avec celles du principe du travail maximum, et cherche à évaluer l'entropie vers le terme où les corps ne contiendraient plus de chaleur, comme pour le travail maximum. Il prend pour cela les réactions des éléments halogènes sur les sels haloïdes, et considère ainsi les couples suivants : Cl + MBr ; Cl + MI ; Br + MI ; Br + MCl ; I + MCl ; I + MBr. Il en tire cette conclusion, que la quantité de chaleur correspondante à la variation de l'entropie lorsqu'on passe d'un système à l'autre, quantité qu'il faut déduire de la chaleur de réaction pour obtenir la chaleur transformable en travail, est de l'ordre de grandeur de celle qu'il faut retrancher de la réaction rapportée à l'état solide : l'écart ne dépasse guère la moitié d'une grande calorie, écart qui peut résulter de l'incertitude des nombreuses données expérimentales ; c'est-à-dire que la prévision deduite, soit du principe du travail maximum, soit du principe de l'entropie, est identique.

Il en est de même pour tous les cas de substitution, ou de double décomposition, envisagés en dehors des limites de dissociation, et rapportés soit à l'état solide, soit à l'état gazeux, et à volumes égaux pour les corps correspondants.

En somme, cette Note a pour but de démontrer que le principe du travail maximum n'est pas en contradiction avec la notion de l'entropie. (1)

— Note sur le *Phyllium pulchrifolium*, par M. Sappey.

Le phyllium pulchrifolium est un insecte dont les ailes rappellent la forme des feuilles. Cet insecte contiendrait de la chlorophylle ; or, en présence de ce fait, on en est à se demander quelles analogies il y a entre cet insecte et le règne végétal et animal. Les recherches de M. Sappey ont eu pour but l'étude de cette question. Il résulte de l'examen anatomique de ce Phyllium pulchrifolium, qu'il appartient bien au règne animal, et non au règne végétal. (Il n'y a pas à s'étonner de voir un animal ayant quelques caractères de végétaux, c'est là une question si bien mise en évidence par Darwin.)

— Le Dyrosaurus Thevestensis. Note de M. A. Pomel.

---

(1) La variation de l'entropie étant $dS = dQ$ on en tire $- T = \frac{dQ}{dS}$. Cette quantité qui exprime P en fonction de dQ et dS a quelque analogie avec la force électrique qui est $F = - \frac{dV}{dn}$.

Ce nouveau saurien a été découvert dans les phosphorites de Tebessa, et l'auteur lui avait attribué le nom de Dyrosaurus Thevestensis. Cependant, ce reptile a déjà été signalé sous le nom de *Crocodilus Phosphaticus*, par M. Phil. Thomas, qui l'avait trouvé au Djebel Teldja. Cet animal n'est cependant pas un crocodile ; il appartient à un sous-ordre des Lacertiens créé par M. Cope, celui des *Dyrosaurus*. Etant donnée l'identité de celui découvert à Tebessa avec celui du Djebel Teldja, l'auteur propose de l'appeler Dyrosaurus Phosphaticus, et non Dyrosaurus Thevestensis.

Sur les observations astronomiques faites à Abastouman (Caucase), par M. de Glasenapp, directeur de l'Observatoire impérial de Saint-Pétersbourg. Note de M. Lœwy.

— Etude théorique sur l'élasticité des métaux. Mémoire de M. Félix Lucas.

— M. Bertoux soumet au jugement de l'Académie un Mémoire ayant pour titre : « Mémoire sur une méthode d'enseignement appliquée à l'éducation des sourds-muets ». Présentation d'un élève sourd-muet, âgé de onze ans et demi.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume de M. Lacroix, ayant pour titre : « Les enclaves des roches volcaniques ».

— M. Cannizzaro, nommé correspondant pour la section de chimie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— M. Louis Henry transmet à l'Académie les sentiments d'admiration pour l'œuvre scientifique de Lavoisier, de la Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique.

— Observations solaires du premier trimestre de l'année 1894. Note de M. Tacchini.

— Recherches sur les fractions continues. Mémoire de M. Stieltjes.

— L'expression du nombre des classes déduite de la transformation des fonctions elliptiques. Note du P. de Séguier.

— Sur les surfaces susceptibles d'engendrer par un déplacement hélicoïdal une famille de Lamé. Note de M. Albert Petot.

— Sur un système de gammes chromatico-diatoniques. Note de M. Edmond de Blignac.

Cette note a pour but tout simplement une réclamation de priorité au sujet d'une communication de M. Bertha, sur une gamme nouvelle.

— Recherche des traces de chlore. Note de MM. A. Villiers et Fayolle.

Les auteurs ont, dans de précédentes Notes, indiqué l'aniline pure comme réactif du chlore ; cependant certaines anilines commerciales deviennent bleues, puis rouges par l'addition de chlore, cette réaction est due à de l'orthotoluidine. La coloration qui se forme est d'une grande sensibilité, mais si l'on remplace l'aniline par l'orthotoluidine, le précipité bromé que l'on obtient avec les bromures ne reste pas absolument blanc, même en présence du chlore, et il paraît se décomposer en donnant une teinte assez sensible, surtout à chaud ; si l'on sépare le précipité par filtration, la liqueur est quelque peu colorée. En conséquence, on ne saurait remplacer l'aniline par l'orthotoluidine. Cependant, le réactif suivant remédie facilement à cet inconvénient.

Solution aqueuse saturée d'aniline	100 cc.
— d'orthotoluidine	20 cc.
Acide acétique cristallisable....................	30 cc.

Il ne se forme plus dans ce cas, d'orthotoluidine bromée, mais de l'aniline bromée stable et parfaitement blanche.

— Sur les émétiques. Mémoire de M. Maumené.

M. Maumené étudie un certain nombre d'émétiques, entre autres ceux d'argent, de soude, de potasse, de plomb. Des nombres trouvés dans l'analyse de ces corps, il tire des conclusions en faveur de sa théorie. On y trouve les formules telles que celles-là : Acide mauménique $C^{8,2}H^{2}O^{8}$, 28 ; émétique d'argent $C^{81\cdot 2}H^{2}O^{8\cdot 823}(SbO^{3})^{1\cdot 006}(AgO)^{09}H$; celui de soude $C^{8\cdot 2}H^{2}O^{9\cdot 23}(SbO^{3'})^{1\cdot 15}(NaO)^{1\cdot 15}$, etc. Véritables formules éméto-cathartiques !

— Notice préliminaire sur un genre inverse des météorites communes. Note de M. G Hinrichs.

Les météorites présentent en général une croûte noire et une masse intérieure qui est ordinairement grisâtre, passant du blanc au noir. Or, ayant eu entre les mains des fragments d'une météorite nouvelle, M Hinrichs remarqua une croûte blanche et une matière presque noire contenant des grenailles de fer natif. La croûte semble formée de monosulfure de calcium, la masse rappelle assez par sa composition celle de la tadjerite pyroxénée de M. Meunier.

— De l'influence des composés du fluor sur les levures de bière. Note de M. Effront.

Il résulte de cette note que l'accoutumance des levures aux composés fluorés, a pour conséquence de modifier notablement le travail chimique des cellules. L'augmentation de l'alcool, la diminution de la production de glycérine et de l'acide succinique, doivent donc être attribuées à la manière différente d'agir des levures, suivant qu'elles ont ou n'ont pas été accoutumées aux composés fluorés.

— Anatomie du tube digestif des Hyménoptères. Note de M. Bordas.

— Sur la présence d'une capsule à filament dans les spores des microsporidies. Note de M. Thélohan.

— Sur la structure des plantes du Spitzberg et de l'île Jean Mayen. Note de M. Gaston Bonnier.

— La gommose bacillaire des vignes. Note de MM. Prilleux et Delacroix.

La maladie de la gomme de la vigne est produite par une bactérie ; c'est cette même bactérie qui produit aussi le *mal nero* des Italiens.

— Sur la présence des restes de Foraminifères dans les terrains précambriens de Bretagne. Note de M. L Cayeux.

— Imperméabilité de l'épithélium vésical sain à l'égard des médicaments et des poisons. Note de MM. Boyer et Guinard.

— Régulation de la thermogenèse par l'application cutanée de certains alcaloïdes. Note de MM. Guinard et Geley.

— M. V. Ducla adresse un Mémoire intitulé « Classification des corps simples basée sur le nombre de groupes moléculaires équivalents contenus dans l'unité de volume. »

— M. E. Maumené adresse un nouveau procédé pour obtenir l'acide dicarbocique (mellique).

— M. Dulaurier adresse une Note relative à un procédé de destruction du grisou au fur et à mesure de sa production, à l'aide d'une série d'étincelles électriques.

— M. L. Hugo adresse une Note ayant pour titre « Sur les schémas chimiques. »

Séance du 25 juin. — M. le Président, en raison de la mort du Président de la République, propose, en quelques paroles émues, de lever la séance en signe de deuil, et adresse en même temps à Madame Carnot l'hommage de la respectueuse sympathie de l'Académie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 11 avril 1894.

M. Bonnet communique un mode de préparation d'un plombite de soude d'une grande richesse, qui s'exécute par analogie avec le plombite de chaux, dont la recette est indiquée dans l'analyse de Runge :

On fait trois liqueurs :

a) 200 gr. soude caustique dans 300 gr. eau ;

b) 50 gr. glucose visqueux du commerce dans 50 gr. eau ;

c) 200 gr. nitrate de plomb dans 450 gr. eau tiède.

Les liqueurs étant froides ou à 30-40°, on mélange *a*) et *b*), puis *c*) en agitant ; l'oxyde provenant du nitrate se redissout.

Le volume total, ramené à un litre, contient environ 135 gr. Pb*O* et 165 gr. alcali libre.

Pour les mordançages, on étend ce plombite de dix fois son volume d'eau.

On peut trouver du plombite ainsi préparé dans les usines Malétra, au Petit-Quevilly, près Rouen.

MM. Cassella et Cie envoient une note sur un nouvel orangé basique, se fixant au tannin.

Le comité vote l'impression d'une note de M. Ferd. Oswald sur la *fixation des couleurs d'aniline, sur fond noir d'aniline, au moyen du ferrocyanure de zinc.* Le noir est un noir au prussiate ; la réserve contient, à côté du colorant, de l'acétate de magnésie et du sulfate de zinc.

M. Brandt a fait avec succès l'essai de cette fabrication. M. Cam. Schœn préconise l'emploi de l'acétate de chaux dans la réserve.

MM. Schwartz et Bloch, à Guntramsdorf, ont demandé, le 28 mars 1894, l'ouverture d'un pli déposé le 26 juillet 1893 sous le n° 736. Il renferme un procédé très intéressant d'*impression de colorants azoïques directs, réserves sous indigo vapeur (procédé Schlieper*). Les auteurs préparent le tissu avec un mélange de β-naphtolate de soude et de glucose, sur lequel ils impriment divers sels diazoïques additionnés de soufre précipité. En troisième lieu, ils impriment un soubassement avec de l'indigo et de la soude caustique. Dans la première opération se produit la copulation du diazo avec le naphtol, dans la seconde, on obtient la fixation de l'indigo, avec sa destruction par le soufre contenu dans la réserve diazoïque.

M. Jules Brandt annonce que la fabrique de Cosmanos exécute cet article depuis le mois de mai 1893. Il confirme toutes les observations présentées par MM. Schwartz et Bloch, et présentera une note succincte, dont il demandera l'insertion à la suite de leur travail.

M. Félix Binder lit une note sur le crépage de la laine, dont le comité accorde l'impression à la suite du mémoire présenté précédemment par M. Kopp.

M. Schæffer, chargé d'examiner une encre à marquer les tissus écrus de M. H. Lehmann, chimiste à Chemnitz, devant non seulement résister aux opérations du blanchiment, mais encore faire réserve sous toutes les couleurs foulardées ou imprimées, a trouvé que l'encre de M. Lehmann ne répond aucunement aux conditions énoncées dans le prix n° XLII, car elle ne résiste pas aux opérations du blanchiment, et ne fait pas réserve sous couleurs teintes ou imprimées après blanchiment.

M. C. Schœn présente des échantillons teints en indigo et rongés en jaune. Le rongeant est obtenu, en imprimant et vaporisant une couleur composée de poudre de zinc, bisulfite de soude, sel ammoniac, et épaissie au léiogomme. D'après les réactions de la matière colorante jaune formée, celle-ci paraît être la flavindine signalée par Laurent.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIIIe — IIe PARTIE

Livraison 633 — SEPTEMBRE — Année 1894

SUR LA COMPOSITION ET LES EXIGENCES DES CÉRÉALES

Par **M. H. Joulie.**

Les céréales, qui forment l'objectif principal de l'entreprise agricole, comprennent diverses espèces, toutes cultivées pour leur grain, qui entre plus ou moins largement dans la consommation de l'homme ou des animaux. Les principales sont : le froment, le seigle, l'avoine, l'orge, le maïs, le millet, le sorgho, le riz et le sarrasin.

En 1882, j'ai publié une étude sur le blé (1) dans laquelle j'ai donné un premier aperçu des résultats que j'avais obtenus par l'examen de quelques blés provenant des belles récoltes des environs de Paris. Depuis cette époque, j'ai continué mes recherches sur le blé, et je les ai étendues au seigle, à l'avoine, à l'orge, et au sarrasin. Sur les autres céréales, je ne possède pas encore de documents suffisants pour pouvoir en aborder l'étude suivant la même méthode.

Je résume ici les principaux résultats de ce travail, qui me sert constamment de guide dans les conseils que je suis fréquemment appelé à donner aux agriculteurs praticiens.

GÉNÉRALITÉS.

On sait que les plantes, en général, n'admettent dans leur composition que quatoze éléments toujours les mêmes, et qui ont été divisés en deux groupes : 1° Les éléments organiques, au nombre de quatre :

L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le carbone.

2° Les éléments minéraux, au nombre de dix :

Le phosphore, le soufre, le chlore, le silicium, le fer, le manganèse, le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium.

Toutes les plantes contiennent l'ensemble de ces quatorze éléments et, par conséquent, ne présentent entre elles aucune différence de composition qualitative.

Cependant les unes se plaisent dans certains sols où les autres refusent de prospérer.

La pratique agricole constate même que, sur une terre donnée, la même plante ne peut réussir plusieurs années de suite, sans le secours d'engrais riches et abondants, tandis que d'autres plantes peuvent prendre la même place sans réclamer les mêmes exigences. Cette observation a donné naissance à la pratique des assolements.

Les plantes manifestant des exigences variées doivent forcément présenter, lorsqu'elles sont arrivées au terme de leur végétation, des compositions notablement différentes, au moins dans les proportions de leurs divers éléments, puisque leur composition qualitative est invariable.

Depuis longtemps, les chimistes se sont appliqués à rechercher la composition quantitative de chaque espèce végétale, et de nombreuses analyses faites dans ce but ont été publiées. A mesure que les procédés analytiques se sont perfectionnés, de nouveaux opérateurs ont recommencé l'analyse des mêmes plantes, et sont arrivés à des résultats très différents des premiers ; si bien que l'état de la science à cet égard présentait une véritable cacophonie, lorsqu'un chimiste allemand de grand mérite, M. Wolff, professeur à l'Université agricole de Hoheneim, eut l'idée de mettre un peu d'ordre dans ce chaos, en dressant des tables de la

(1) *Annuaire de la Société des Agriculteurs de France* de 1882, page 661. — *Revue des industries chimiques et agricoles* de 1882, pages 201, 263, 358 et 407.

composition des plantes cultivées. Ces tables, publiées en France en 1869 (1), sont devenues le *vade mecum* de tous les agronomes et de tous les chimistes qui se sont occupés de cet ordre de questions, si bien que dans les ouvrages les meilleurs et les plus récents, tels que le traité des « Engrais » par MM. A. Muntz et A. Ch. Girard, ce sont encore les tables de Wolff qui font les frais de tous les calculs des exigences des récoltes et de l'épuisement du sol.

Or, comment ont été établies ces fameuses tables? M. Grandeau nous l'a expliqué dans un article publié en décembre 1869 dans le *Journal d'agriculture pratique* (pages 924 et suivantes). Pour chaque élément, M. Wolff a pris la moyenne des nombres donnés par les diverses analyses que possédait alors la science. « Pour le trèfle rouge, par exemple, l'auteur « des tables a calculé près de soixante analyses faites sur des échantillons et par des analystes « différents. La moyenne des cendres trouvées dans ces soixantes analyses s'élève à 56,5 pour « 1000 grammes de plantes séchées à l'air. Maintenant, la moyenne de la potasse (toujours « d'après les soixante analyses) s'élève à 19,5 pour 1000, et ainsi de suite pour les autres « substances dosées. Tous les chiffres relatifs à la composition d'une même plante sont donc « indépendants les uns des autres, puisqu'ils représentent la moyenne trouvée pour « chacun des éléments variables, on le sait, dans les végétaux, suivant le sol; on ne peut dès « lors s'étonner que leur somme ne corresponde pas exactement au total moyen des cendres ».

Le but de M. Wolff, en dressant ces tables, était de fournir aux agriculteurs un guide pratique pour le calcul approximatif de l'épuisement du sol par les récoltes, et des restitutions à opérer par les engrais, pour maintenir sa fertilité.

Ces calculs n'exigeant pas une grande précision, les tables de Wolff ont certainement rendu le service qu'en attendait leur auteur, et peuvent encore être utilisées, dans bien des cas, pour le même usage, faute de mieux.

Mais, au point de vue scientifique, elles sont entachées d'un vice radical; elles supposent à l'espèce végétale une fixité de composition qu'elle ne possède pas.

On comprend l'emploi des moyennes, lorsqu'il s'agit de faire disparaître les erreurs possibles d'analyses d'un même échantillon, erreurs tantôt en plus, tantôt en moins, et provenant du défaut d'homogénéité de l'échantillon et de l'imperfection des procédés analytiques.

Encore doit-on éliminer, avant de les calculer, les nombres qui présentent de grands écarts, comme entachés d'erreur manifeste.

Mais une moyenne prise entre des chiffres disparates obtenus dans des conditions très diverses et inconnues, ne peut évidemment avoir aucune valeur philosophique.

L'idée préconçue de l'unité de composition de l'espèce végétale qui semble avoir dominé l'établissement des tables de Wolff, règne encore dans l'esprit de la plupart des analystes, qui se contentent généralement, pour déterminer la composition d'une plante, d'en prendre un échantillon au hasard, sans se préoccuper ni de son degré de développement, ni de son âge physiologique, ni de la composition du sol qui l'a produite.

L'espèce minérale est nettement caractérisée par sa forme et par sa composition. Mais l'espèce végétale présente, à ce double point de vue, de telles variations, qu'on ne peut la caractériser que par la description minutieuse et détaillée de ses divers organes, et notamment, des diverses parties de sa fleur, ainsi que le font les botanistes.

Il peut arriver que deux échantillons de blé cultivés dans des conditions différentes diffèrent plus entre eux que deux végétaux n'appartenant pas à la même espèce, tels que le blé et le sarrasin, par exemple.

Le végétal n'est point formé, comme le minéral, par juxtaposition de molécules toujours identiques à elle-mêmes. C'est un être organisé et vivant, se développant par intussusception, c'est-à-dire par absorption de matériaux divers qui subissent, dans la profondeur de ses tissus, des réactions chimiques variées, dont le résultat final est la formation d'espèces chimiques fort différentes de celles qu'il avait primitivement absorbées. Certaines d'entre elles viennent constituer et développer ses organes, tandis que d'autres s'accumulent simplement, s'emmagasinent, pour ainsi dire, dans ses tissus, pour y attendre des transformations ultérieures.

Pouvoir sélecteur des racines. — Les racines, principaux organes d'absorption des végétaux, possèdent évidemment un pouvoir sélecteur, c'est-à-dire la faculté de choisir dans le sol les matériaux qui leur conviennent plus particulièrement, car deux plantes différentes cultivées côte à côte sur le même sol, ne présentent pas la même composition quantitative.

Les causes de ce pouvoir sélecteur n'ont pas encore été nettement définies par les recherches des physiologistes. On peut cependant l'expliquer, croyons-nous, par des considérations d'ordre physico-chimique et d'ordre physiologique.

Au point de vue physico-chimique, les organes absorbants des racines sont de véritables dialyseurs contenant un liquide beaucoup plus dense que le liquide extérieur, ce qui déter-

(1) *Etude pratique sur les fumiers de ferme et les engrais, en général,* par le Dr Emile Wolff, traduit de l'allemand par Ad. Damseaux. (Paris, librairie Eugène Lacroix.)

mine le mouvement d'absorption. Mais ce liquide plus dense contient en dissolution des substances qui exercent sur certains corps contenus dans la dissolution extérieure une attraction plus grande que sur certains autres. De là le passage des premières en plus forte quantité.

Cette attraction peut résulter de causes diverses.

1°. — L'affinité chimique de substances végétales acides sur les composés alcalins contenus dans la dissolution extérieure;

2°. — L'entraînement des sels les plus solubles vers les parties aériennes ; d'où résulte l'appauvrissement de la solution contenue dans les cellules absorbantes, et l'absorption des sels de même nature pour rétablir l'équilibre osmotique (1).

3°.— Enfin, de même que dans une solution saline complexe, un cristal de l'un de sels contenus grossit en attirant à lui les molécules semblables aux siennes de préférence aux autres, de même, il est possible que les sels déjà contenus dans les cellules absorbantes attirent à eux les sels de même nature contenus dans la dissolution extérieure. Dans tous les cas, c'est la composition particulière du liquide contenu dans les cellules absorbantes de la plante qui détermine la préférence, qui est, par conséquent, gouvernée par la nature des produits que la plante-mère a réunis dans la graine et dans l'embryon.

La cause physiologique est l'organisation spéciale de la cellule absorbante, c'est-à-dire du dialyseur. Il est certain que les molécules absorbées doivent passer au travers de ses parois dont les pores sont plus ou moins larges suivant les espèces. On conçoit que les molécules des divers sels contenus dans la dissolution extérieure, même en les supposant attirées également, passeront en quantité d'autant plus forte qu'elles seront plus fines, absolument comme un mélange de sables de diverses grosseurs, jeté sur un tamis dont les mailles sont assez larges pour laisser passer même les grains les plus gros, donnera d'abord un mélange plus riche en grains fins que le sable primitif.

La finesse des pores, leur forme même, varient assurément d'un végétal à l'autre ; les cellules absorbantes doivent donc tamiser différemment les molécules diverses que le liquide ambiant offre à leur absorption. De là, une influence spéciale qui vient s'ajouter à celles d'ordre physico-chimique pour déterminer le choix que la plante pourra faire parmi les divers sels contenus dans le sol.

Mais ce premier choix fait par les racines est toujours très imparfait. En même temps que les molécules attirées par le contenu des cellules et nécessaires au développement de la plante, les pores en laissent passer d'autres moins utiles, ou même complètement inutiles, si bien que la composition particulière du sol ne laisse pas d'exercer une certaine influence sur la composition des végétaux qu'il nourrit.

Le blé, par exemple, pris dans son ensemble, paille et grain, sera plus chargé de chaux, sur un sol calcaire que sur un sol pauvre en chaux.

La composition quantitative du végétal se trouve donc déterminée par deux ordres d'influences :

1° *Par son organisation spéciale lui créant des besoins particuliers, et des organes spécialement construits pour s'emparer des éléments du sol capables d'y répondre* ;

2° *Par la composition du sol et par les influences extérieures qui favorisent ou entravent plus ou moins le fonctionnement de ces organes et, par suite, la satisfaction de ces besoins.*

Loi de composition des végétaux. — Si tous les éléments nécessaires étaient constamment offerts par le sol à la plante, dans les proportions strictement convenables à chaque phase de son développement; si les circonstances atmosphériques : humidité, température, lumière, etc., lui étaient constamment favorables, la même plante atteindrait toujours au même poids, tant pour son ensemble que pour ses diverses parties, et présenterait toujours la même composition quantitative, c'est-à-dire qu'elle contiendrait les quatorze éléments de la production végétale dans des proportions absolument invariables.

Les besoins de la plante ayant été régulièrement satisfaits sans manque ni excès d'aucune sorte, elle aurait réalisé sa composition normale, et serait parvenue à son maximum possible de développement. Cette composition serait spécifique et caractéristique de l'espèce, absolument comme ses formes extérieures et la nature de ses produits. C'est ce que nous avons appelé la composition *type* ou idéale du végétal.

Mais, dans la nature, les choses ne se passent point ainsi. Cette composition type ne peut jamais se réaliser exactement. Le sol fournit ses divers éléments dans les mêmes proportions à tous les végétaux qu'il porte, et ces proportions peuvent bien se trouver plus voisines des exigences d'une plante que d'une autre ; mais elles ne coïncident jamais exactement avec les besoins d'aucune.

(1) Voir Dehérain, *Traité de chimie agricole*, pages 195 et suivantes.

Il en résulte nécessairement qu'une terre déterminée convient mieux à certaines espèces qu'à d'autres, et que ces espèces privilégiées y réussissent, pendant que d'autres y périssent et disparaissent même, *étouffées* par les premières, lorsqu'elles s'y trouvent en même temps. La terre appartient au végétal premier occupant, parce qu'il l'envahit de ses racines, s'empare, à leur aide, des éléments assimilables qu'elle contient, et les enlève aux autres plantes moins rapidement développées, la composition du sol leur étant moins favorable. C'est pourquoi la flore spontanée de terres de natures diverses est aussi fort différente. Si nous connaissions exactement les besoins de chaque espèce, c'est-à dire sa composition type, il est évident que l'énumération des plantes qui croissent sur un sol déterminé suffirait pour indiquer sa composition, sans le secours d'aucune analyse chimique.

Variations de composition d'une même espèce. — Malgré les aptitudes spéciales de chaque terre à produire certaines plantes, on arrive, le plus souvent, à faire croître sur une terre donnée l'espèce que l'on veut y cultiver, alors même que la composition de la terre ne lui est pas parfaitement favorable; mais à la condition expresse de n'y laisser développer aucune plante ayant des exigences plus en harmonie avec la composition du sol. De là, la nécessité absolue des sarclages et des nettoyages de la terre, pour en assurer la possession aux plantes cultivées.

Le blé, par exemple, soigneusement débarrassé des plantes parasites, commensaux gloutons qui lui disputeraient sa nourriture, et seraient plus habiles que lui à s'en emparer, croît à peu près sur toutes les terres. Mais si on le laisse envahir par les mauvaises herbes, il est beaucoup de sols sur lesquels il leur cède la place et disparaît.

Alors même que la culture parvient à assurer l'occupation du sol à la plante cultivée, son développement n'en est pas moins influencé par la composition particulière du sol. Il sera d'autant plus fort que cette composition sera mieux en harmonie avec les besoins spéciaux du végétal.

Si la terre est pauvre en éléments assimilables, ou si ces éléments s'y trouvent dans des proportions défectueuses, eu égard aux exigences de la plante cultivée. son développement sera fatalement limité, et son rendement abaissé ou même annulé, si d'autres plantes lui ont disputé sa nourriture, ou si l'un quelconque des éléments qui lui sont nécessaires a fait plus ou moins complètement défaut.

Il est, par conséquent, facile de comprendre que la même plante peut présenter des variations de composition très étendues, suivant la nature du sol dont elle provient, et d'autant plus grandes que son poids s'éloigne davantage du poids maximum qu'elle est capable d'atteindre dans les conditions les plus favorables.

Détermination de la composition type des végétaux cultivés. — Pour connaître les besoins réels d'une plante, il ne suffit donc pas d'analyser un sujet quelconque, pris au hasard, comme l'ont fait jusqu'ici la plupart des auteurs. Il faut nécessairement que l'analyse soit faite sur un individu arrivé à son maximum de développement possible. C'est alors seulement que la composition trouvée pourra être typique.

On conçoit. en effet, que, dans un blé qui n'a donné qu'une demi-récolte, parce que le sol manquait d'acide phosphorique, par exemple, on trouvera plus de potasse que dans un autre blé dont le développement aura été également limité, parce que la terre manquait, non plus d'acide phosphorique, mais de potasse. Des plantes d'égal développement peuvent donc s'éloigner beaucoup, et en sens différents, de leur composition type, suivant la nature de l'élément ou des éléments dont le défaut a limité leur accroissement.

Malheureusement, pour la plupart des plantes cultivées, le maximum de développement possible n'est pas exactement connu. Alors même que nous obtenons de très belles récoltes, nous ignorons s'il ne serait pas possible d'en obtenir de plus belles encore, dans des conditions de sol plus favorables. Nous ne pouvons donc arriver à connaître exactement les exigences de chaque plante en éléments de fertilité. Tout ce que nous pouvons faire est d'analyser les individus de chaque espèce les mieux réussis que l'on puisse trouver, et de consigner les résultats obtenus en regard du poids de matière végétale sèche produite. On devra recommencer ce travail chaque fois que l'on trouvera un individu mieux développé et plus productif. On arrivera ainsi à une composition de plus en plus voisine de la composition type cherchée.

Cette recherche est donc longue et difficile, même pour des plantes annuelles poussant isolément et prenant, par conséquent, tout le développement que leur permettent les conditions physiques et chimiques dans lesquelles elles se trouvent placées. Elle se compliquera davantage lorsqu'il s'agira de plantes bisannuelles comme la betterave, par exemple, ou pérennes. comme les arbrisseaux et les arbres. Il faudra, alors, tenir compte de la provision de nourriture que le végétal conserve dans ses parties persistantes. Il sera nécessaire d'analyser, non plus la plante entière prise à un certain moment de sa vie annuelle, mais seulement les pousses de l'année cueillies à l'époque de leur maximum de développement.

Enfin, pour les plantes cultivées en masses plus ou moins serrées sur le même sol, qui se gênent mutuellement, il sera nécessaire, non seulement de tenir compte du développement de l'individu, mais encore de la masse de matière végétale obtenue sur une surface de terre donnée, car il peut arriver que le produit obtenu dans ces conditions soit supérieur à celui que donnerait la même surface de terre, avec un nombre moindre d'individus auxquels on aurait laissé tout l'espace nécessaire, pour leur permettre d'arriver à leur maximum de développement.

Les analyses des plantes devant servir à déterminer leur composition type, ou, ce qui revient au même, leurs exigences spéciales, doivent donc toujours être accompagnées du poids de l'individu analysé ou du poids moyen des individus ayant composé l'échantillon soumis à l'analyse. S'il s'agit de plantes cultivées en masses, il faut en outre noter le nombre d'individus, et le poids de matière végétale obtenu sur l'unité de surface. Enfin, il est indispensable de consigner l'âge physiologique de la plante au moment où l'échantillon a été pris, et de choisir ce moment, de manière à le faire coïncider, autant que possible, avec le maximum de développement de la plante.

On sait, en effet, que la composition d'une même plante varie dans de très larges proportions suivant la période de sa vie annuelle dans laquelle elle est prise. Nous verrons plus loin que pour les céréales, en général, la masse des éléments utiles qui s'accumulent dans la plante cesse d'augmenter à partir d'un certain moment, variable suivant les circonstances, et qui n'est pas toujours le même pour les divers éléments utiles.

La plupart des analyses que possède actuellement la science ont été faites sur des plantes arrivées à maturité, c'est-à-dire à l'état où on les récolte habituellement.

On arrive bien ainsi à connaître l'épuisement que fait éprouver au sol l'enlèvement de la récolte, mais non les véritables exigences des plantes qui l'ont produite, car rien ne prouve qu'avec des quantités plus importantes de nourriture, la récolte n'eût pas été plus élevée, et on sait, d'ailleurs, qu'entre la floraison et la maturité, beaucoup de plantes perdent une certaine quantité des éléments qu'elles avaient précédemment absorbés.

Il est donc évident que le moment convenable pour faire l'analyse d'une plante annuelle au point de vue de la détermination de ses exigences, est variable suivant son mode de végétation, et doit être soigneusement déterminé pour chaque espèce.

C'est précisément ce qui n'avait pas été fait jusqu'à ces derniers temps, ou, du moins, les analyses publiées n'ayant été accompagnées d'aucune indication sur le degré de développement, ni sur l'âge physiologique des plantes analysées, ces deux points essentiels sont restés dans une complète obscurité.

Ces analyses ne peuvent donc donner une idée exacte des véritables besoins des plantes.

C'est pourquoi, m'étant heurté à cette difficulté dès le début de mes études sur la végétation, j'ai dû entreprendre un vaste travail d'analyses pour combler, dans la mesure du possible, la lacune laissée par les travaux antérieurs.

Ce travail, dont je m'occupe depuis plus de vingt ans, est bien loin d'être terminé, et ne le sera évidemment jamais, puisqu'il est à recommencer, ainsi que je l'ai dit plus haut, chaque fois que l'on découvre un individu mieux développé et plus productif que ceux précédemment analysés. Il est d'ailleurs évident qu'il ne peut être l'œuvre d'un seul chimiste, et si les résultats que j'ai déjà obtenus peuvent décider les analystes à faire connaître, à l'avenir, le poids individuel des végétaux qu'ils auront l'occasion d'examiner, ainsi que leur nombre sur l'unité de surface de terre cultivée et leur âge physiologique, leurs publications ne seront pas sans utilité pour la solution définitive du problème, car alors, toutes les analyses qui seront faites pourront y contribuer.

En attendant que nous ayons des résultats plus approchés de la composition type des plantes cultivées, et plus particulièrement des céréales, ceux qui vont être exposés ci-après pourront servir à calculer avec une approximation pratiquement suffisante, les besoins des récoltes en éléments de fertilité.

Méthode d'analyse.

Mais avant d'exposer les résultats de nos nombreuses analyses, et les conclusions qui nous paraissent en découler, il importe de faire connaître au moins sommairement la méthode qui a été suivie pour obtenir ces résultats. C'est le seul moyen d'en préciser la valeur, pour les agronomes qui voudront, après nous, s'occuper des mêmes questions et tenir compte des chiffres que nous avons obtenus.

Les opérations auxquelles il est nécessaire de procéder sont les suivantes :

1°. — Prise de l'échantillon sur le terrain ;
2°. — Préparation de l'échantillon au laboratoire ;
3°. — Analyse chimique de l'échantillon préparé.

Prise de l'échantillon sur le terrain.

On prépare un cadre en bois formant un carré ayant exactement un mètre de côté à l'intérieur, et comprenant, par conséquent, un espace de un mètre carré.

On dépose ce cadre sur le sol au milieu du champ de céréales que l'on veut échantillonner, et on arrache, au moyen d'une bêche, tous les pieds qui se trouvent dans l'espace que le cadre délimite. Les pieds ainsi arrachés sont immédiatement secoués pour faire tomber la terre qui reste adhérente aux racines. On en forme une botte dont on va plonger les racines dans l'eau pendant quelques instants, pour achever d'en détacher la terre. Les racines ayant été essuyées le mieux possible avec un linge, on lie la botte, on en prend le poids, on l'enveloppe de toile, et on en forme un paquet que l'on expédie au laboratoire, en ayant soin d'y introduire une étiquette indiquant le poids constaté.

Si on ne tient pas à connaître la proportion et la composition des racines, au lieu d'arracher les plants, on se contente de les couper à environ cinq centimètres du sol, comme le ferait la faux ou la moissonneuse.

S'il s'agit d'une céréale prise à maturité, on doit procéder à cet échantillonnage, au moment même où le champ entier va être moissonné, et comme cette opération se fait généralement avant la maturité complète qui doit s'achever en moyettes, il importe que l'échantillon mûrisse dans les mêmes conditions que la récolte entière. Pour cela, on en forme une petite botte que l'on place dans une moyette, entre deux gerbes.

C'est seulement au moment où la moyette est rompue, que l'on termine l'opération en prenant le poids de la botte et en l'emballant soigneusement, afin qu'aucun grain ne puisse se perdre pendant le transport au laboratoire.

Préparation de l'échantillon au laboratoire.

À l'arrivée au laboratoire, l'échantillon est déballé sur une grande feuille de papier, afin de n'en rien perdre. On en reprend le poids, on compte les tiges qui le composent et on le divise en autant de parties qu'il comprend d'organes différents. S'il s'agit d'une céréale verte non encore épiée, il suffit de séparer les tiges des racines pour faire deux lots dont on prendra le poids, et qui seront préparés à part, comme nous le dirons plus loin. Si la céréale est épiée, on formera trois lots : 1° racines (coupées avec 5 centimètres de tige) ; 2° tiges et feuilles ; 3° épis.

Coupage. — Chacun de ces lots est ensuite coupé en menus fragments. Cette opération se faisant beaucoup mieux lorsque les plantes sont encore fraîches qu'après dessiccation, il importe d'y procéder avant de les mettre à l'étuve, où il serait d'ailleurs difficile de les faire entrer si on conservait les tiges dans toute leur longueur.

Les épis n'ont pas besoin d'être coupés ; on les réunit sur un des plateaux de l'étuve préalablement garni d'une paille de papier.

Les racines sont coupées avec les ciseaux, en fragments de 3 à 4 centimètres et réunies sur un second plateau.

Enfin, les tiges sont passées au hache-paille, qui les coupe en fragments de 1 à 2 centimètres. Cette opération ne pouvant se faire sans perte, on reprend le poids du lot après le coupage, et on tient compte dans les calculs, de la perte constatée.

Dessiccation. — Les opérations de l'analyse devant durer un certain temps, il importe tout d'abord de mettre les échantillons à l'abri de toute altération. Pour cela, il suffit de les dessécher partiellement, car les matières végétales se conservent très bien lorsqu'elles ne contiennent pas plus de 5 à 8 °/₀ d'humidité. Plus sèches, elles deviennent hygroscopiques, et changent de poids en reprenant de l'humidité à l'air ambiant. Pour amener les échantillons à cet état, on place les plateaux qui les contiennent dans l'étuve chauffée à 40 ou 50 degrés. On surveille la marche de la dessiccation, et aussitôt que la matière est assez sèche pour se briser facilement entre les doigts, on la retire de l'étuve, et on reprend le poids de chaque lot.

Les épis sont alors frottés entre les mains pour en faire sortir les grains, ce qui les divise en deux nouveaux lots.

Les quatre lots ainsi obtenus sont finalement réduits en poudre grossière, en les faisant passer dans un moulin à noix d'acier dans le genre des moulins à café. Ces quatre poudres sont mises en flacons hermétiquement bouchés et soigneusement étiquetés.

Un exemple est nécessaire pour bien préciser la marche de ces diverses opérations. En 1881, on a ainsi échantillonné un blé d'Australie cultivé à la ferme d'Arcy. L'échantillon, pris au moment de la moisson, sur un mètre carré, et préparé comme nous l'avons indiqué ci-dessus, pesait 1 k. 807 et comprenait 447 tiges avec leurs épis et leurs racines.

L'ensemble a d'abord été divisé en trois lots :

1° Les épis coupés à leur base	605 gr.
2° La paille coupée à 0 m. 05 du collet	762
3° Les racines avec 0 m. 05 de paille	440
TOTAL ÉGAL	1.807 gr.

Les trois lots ont été mis séparément à l'étuve à 40° après coupage de la paille et des racines comme il a été dit.

Après dessiccation suffisante, on a repris le poids des trois lots, et on a trouvé :

Epis	548 gr.	
Paille	662	(1)
Racines	348	(1)
TOTAL	1.558 gr.	

Les épis ont été dépiqués par friction entre les mains sur une grande feuille de papier, et les grains ont été soigneusement séparés des balles et rachis. On a ainsi obtenu :

Grains	409 gr.
Balles et rachis	139
TOTAL	548 gr.

Chacune des parties ainsi obtenue a été passée au moulin à noix, et réduite en poudre grossière, mais assez fine, cependant, pour former une masse à peu près homogène, qui a été mise en flacon bouché et étiqueté. Si cette pulvérisation pouvait se faire sans perte, il suffirait de réunir le tout pour former l'échantillon d'ensemble. Mais comme il n'en est pas ainsi, et comme, d'ailleurs, il peut être intéressant d'analyser à part certains lots, les grains, par exemple, on forme un échantillon d'ensemble, en prenant sur chaque lot une quantité proportionnelle à son poids total, avant le passage au moulin. Dans le cas particulier qui nous occupe, on a pris le dixième de chaque lot, ce qui a donné :

Paille	66 gr. 20
Grains	40 90
Balles et rachis	13 96
Racines	34 80
TOTAL	155 gr. 80

Les quatre poudres ont été mélangées avec soin, et le mélange a été mis en flacon bouché pour fournir aux diverses opérations analytiques.

Opérations analytiques. — Ces opérations consistent dans les déterminations suivantes :

1° Humidité ;
2° Azote ;
3° Cendres ;
4° Silice ;
5° Acide phosphorique ;
6° — sulfurique ;
7° Chaux ;
8° Magnésie ;
9° { Potasse ; Soude ;
10° Oxyde de fer ;
11° Chlore.

1°. — Humidité.

Ainsi que nous l'avons dit, après le passage à l'étuve à 40°, les matières végétales retiennent encore 5 à 8 °/₀ d'humidité qu'il est nécessaire de laisser à l'échantillon pour que son poids reste constant, et que la matière ne prenne ni ne perde de l'humidité lorsqu'on débouche le flacon qui la contient, pour faire les prises d'essai. Il est donc indispensable de faire le dosage de l'humidité qui lui a été laissée pour connaître la quantité exacte de matière végétale complètement sèche que contenait l'échantillon examiné. Pour cela on pèse, sur un verre de montre, de 1 à 5 grammes de la matière contenue dans le flacon, suivant son homogénéité plus ou moins parfaite, et on place le verre de montre dans une étuve chauffée à 100 et même 110°. Après quelques heures de séjour à l'étuve, on en reprend le poids, puis on la remet à l'étuve et on recommence une heure après. C'est seulement lorsque deux pesées

(1) Le coupage ayant eu pour conséquence de faire perdre une certaine quantité de matière et les quantités de paille et de racines étant d'ailleurs surabondantes, on n'a mis à l'étuve que 200 grammes de chacune de ces matières. A la sortie de l'étuve les poids ont été : paille 173 gr. 8, racines 158 gr. 2. Les poids de matière séchée à 40° qu'auraient donné le lot total auraient donc été, pour la paille $\frac{173,8 \times 762}{200} = 662$ gr. et pour les racines $\frac{158,2 \times 440}{200} = 348$ gr.

successives ont été égales, que l'on arrête l'opération, et que l'on constate la perte éprouvée. Cette perte représente l'humidité que contenait la prise d'essai.

Dans le cas particulier qui nous sert d'exemple, on a mis à l'étuve à 100°, 5 grammes de matière. La perte a été de 0 gr. 335, soit 6,70 %, ou 67 millièmes.

2°. — Dosage de l'azote.

Le dosage de l'azote se fait par deux méthodes: celle dite de la chaux sodée, et celle de Kjeldahl. On trouvera la description de ces méthodes dans les traités d'analyse; nous n'avons pas à les faire connaître ici, mais il importe cependant d'indiquer comment doit être préparée la prise d'essai qui doit y être soumise.

Pour le dosage par la chaux sodée, il est indispensable d'avoir un échantillon très finement pulvérisé, et comme la pulvérisation complète des matières végétales n'est facile que lorsqu'elles sont fortement desséchées, on utilise, pour cette opération, la matière qui a servi à faire le dosage de l'humidité.

La poudre grossière, retirée de l'étuve à 100°, est passée dans un petit moulin spécial à noix d'acier qui la réduit en poudre impalpable. Mais pendant cette opération, elle reprend une certaine quantité d'humidité empruntée à l'air. Il faut donc la remettre quelques heures à l'étuve à 100°, avant de peser la quantité nécessaire au dosage. Cette quantité est de 1 gramme pour les matières pauvres, comme les tiges et les feuilles, et de 0 gr. 50 seulement pour les matières riches, comme les grains. Le restant de la matière est enfermé dans un petit flacon hermétiquement bouché, afin de pouvoir y faire une seconde prise pour vérifier le premier dosage effectué. Avant de faire la deuxième prise, il est encore nécessaire de faire passer la matière par l'étuve à 100°.

Le dosage de l'azote étant fait sur la matière complètement sèche, est inscrit à part, et ramené par le calcul à la matière contenant son humidité normale.

Dans le cas particulier de l'échantillon de blé qui nous sert d'exemple, les deux dosages effectués sur 1 gramme de la poudre complètement sèche, avaient donné une moyenne d'azote égale à 10 milligrammes 7 dixièmes. La matière sèche contenait donc 1,07 % d'azote. Mais comme l'échantillon normal contient 6,7 d'humidité et, par conséquent, 100 — 6,7 = 93,30 % seulement de matière sèche, on aura l'azote pour cent de l'échantillon normal, en multipliant

$1{,}07$ par $\frac{93{,}30}{100} = 0{,}998$ % et 9,98 ‰.

La méthode Kjeldahl n'exigeant pas une poudre très fine, supprime toutes ces opérations secondaires, et s'applique directement sur une prise d'essai faite sur l'échantillon normal. Cette prise doit être de 1 à plusieurs grammes, suivant la richesse présumée de la matière, et suivant l'homogénéité apparente de l'échantillon normal. Elle sera d'autant plus forte, que cette homogénéité paraîtra moindre.

Le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl sur l'échantillon normal précédent a donné: azote 1,002 % ou 10,02 ‰, chiffre très voisin de celui qui avait été trouvé par la chaux sodée.

3°. — Dosage des cendres.

On pèse 2 grammes de matière dans une petite capsule de platine que l'on chauffe au rouge sombre, jusqu'à ce que les cendres laissées soient blanches, ou presque blanches. On arrose alors la matière refroidie avec quelques gouttes d'une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque, on sèche au bain de sable, et on chauffe de nouveau au rouge sombre pendant deux ou trois minutes. On laisse refroidir sous cloche et on pèse. Le poids obtenu, déduction faite du poids de la capsule, donne les cendres.

Sur l'échantillon de blé ainsi traité on a trouvé, pour 2 grammes : cendres 0 gr. 187, ce qui donne 9,35 % 93,50 et ‰.

4°. — Dosage de la silice.

Le dosage de la silice se fait suivant la méthode classique sur les cendres obtenues dans le dosage précédent.

Pour les 2 grammes de matière incinérée on a trouvé : silice 0 gr. 142, ce qui donne 7,10 % ou 71 ‰.

Pour faire le dosage de tous les autres éléments, on incinère dans une grande capsule de platine chauffée au rouge sombre de 50 à 100 grammes de matière, suivant la richesse en matière minérale constatée par le dosage des cendres, et on prépare, au moyen des cendres obtenues une liqueur dont on prendra des fractions connues pour procéder aux divers dosages. Pour préparer cette liqueur, on procède exactement comme s'il s'agissait de doser la silice, et on reçoit le liquide filtré, ainsi que les eaux de lavage, dans une fiole jaugée à 200 cc. Lorsque la silice est complètement lavée, on ajoute de l'eau distillée pour compléter le volume jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on agite de manière à obtenir un liquide parfaitement homogène.

Dans le cas particulier qui nous occupe, on a inciné 50 grammes de matière dont les substances minérales solubles dans l'acide chlorhydrique se trouvent, par conséquent, dissoutes dans 200 cc. de liquide.

5°. — Dosage de l'acide phosphorique.

On prend, au moyen d'une pipette jaugée, 20 c. cubes de la liqueur préparée représentant 5 grammes de matière. On les verse dans un verre à expériences, on ajoute 10 c. cubes de liqueur citro-magnésienne et un excès d'ammoniaque, on agite le liquide, qui doit ne se troubler que par l'agitation, et on laisse reposer sous cloche jusqu'au lendemain. On recueille alors le phosphate ammoniaco-magnésien qui s'est précipité, on le lave à l'eau ammoniacale au 1/10 et on le titre à la liqueur d'urane, suivant la méthode que j'ai indiquée en 1872, et dont la description détaillée se trouve dans le *Moniteur scientifique* (année 1872, page 212, et année 1885, page 563). On a ainsi trouvé, pour les 5 grammes de matière employée, 0 gr. 0177 d'acide phosphorique, d'où : acide phosphorique °/₀ 0,354 et °/₀₀ 3,54.

6°. — Dosage de l'acide sulfurique.

La méthode classique consiste à précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, dans la dissolution acide des cendres, et à déduire le poids de l'acide sulfurique anhydre (SO^3) du poids de sulfate de baryte obtenu. Comme tous les chimistes qui ont obtenu des analyses de plantes ou de matières végétales, nous avons longtemps suivi cette méthode, et dans tous les échantillons dont il sera question dans ce travail, l'acide sulfurique avait été ainsi dosé.

Mais en constatant la faiblesse des dosages trouvés dans les grains, alors que les matières albuminoïdes dont ils sont très riches contiennent du soufre en quantite relativement élevée, nous avons dû reconnaître que le procédé classique était loin de donner la totalité du soufre contenu dans les matières végétales.

On conçoit, en effet, que si la matière ne contient pas une quantité de bases suffisante pour fixer à la fois le phosphore à l'état de phosphates et le soufre à l'état de sulfates (c'est le cas des grains), ce sera le soufre qui sera chassé pendant la calcination.

En supposant même l'existence d'une quantité suffisante de bases, il peut très bien arriver que la calcination volatilise une partie du soufre organique, avant qu'il ait pu s'oxyder et se fixer.

Enfin, le soufre qui pouvait se trouver dans la matière à l'état de sulfates, peut même échapper en partie au dosage si la calcination n'a pas été assez prolongée pour ramener à l'état de sulfates les sulfures qui se sont formés par suite de l'action réductrice du charbon sur les sulfates préexistants. Il arrive souvent, en effet, qu'au moment où on arrose les cendres avec de l'eau acidulée, on perçoit une odeur d'hydrogène sulfuré qui indique évidemment une perte de soufre.

Il fallait donc, pour arriver à préciser le rôle du soufre dans la végétation, renoncer absolument à l'incinération, et recourir à une méthode exempte des inconvénients signalés. Le procédé indiqué par M. Berthelot, consistant à brûler la matière dans un courant d'oxygène qui passe ensuite sur une colonne de carbonate de soude chauffé au rouge, semblait devoir donner satisfaction. Malheureusement, ce procédé présente des difficultés pratiques qui le rendent inapplicable, lorsqu'il s'agit d'opérer de nombreux dosages sur des matières aussi pauvres en soufre que celles que nous avions à examiner.

1°. — Il n'est pas facile de conduire le chauffage de manière à ce que le verre ne soit pas attaqué plus ou moins par le carbonate de soude, et dans le verre dont on fait des tubes à analyse, il y a souvent des sulfates. Il peut en résulter une surcharge, ainsi que je l'ai constaté ;

2°. — On ne peut employer pour le montage de l'appareil ni tubes, ni bouchons en caoutchouc, car le caoutchouc vulcanisé abandonne très facilement du soufre, qui est entraîné par le courant gazeux, et vient encore surcharger le dosage.

Ces difficultés, qui ne sont évidemment pas insurmontables, sont cependant suffisantes pour qu'il y ait intérêt, au moins pour les matières qui ne contiennent pas de composés sulfurés volatils, de recourir à une méthode d'une pratique plus facile, et par conséquent plus sûre.

Il est évident qu'en ajoutant à la matière un excès d'alcali, on pourra la soumettre ensuite à la calcination sans qu'elle perde du soufre. En partant de ce principe, nous avons essayé le procédé suivant :

On introduit dans une capsule de platine de 5 à 10 grammes de la matière végétale à analyser. On ajoute 2 grammes de carbonate de soude en poudre fine et un peu d'eau distillée pour le dissoudre et en imprégner toute la matière. On fait sécher à l'étuve, puis on calcine doucement, d'abord pour éviter un boursouflement exagéré. La calcination est ensuite continuée au rouge sombre, jusqu'à ce que la plus grande partie du charbon ait disparu. On ajoute alors, par petites portions, un à deux grammes de nitrate de potasse, qui achève de

brûler le charbon restant. La masse fond et le soufre est entièrement retenu à l'état de sulfate. On reprend par l'eau distillée, on passe dans une capsule de porcelaine que l'on recouvre d'un entonnoir, on ajoute de l'acide chlorhydrique avec précaution pour décomposer les carbonates, on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique dilué, on sépare la silice, et, dans la liqueur obtenue, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, suivant la méthode classique.

Cette méthode est assez rapide et donne des résultats exacts, à la condition, bien entendu, de s'assurer de l'absence absolue de l'acide sulfurique dans les réactifs employés (carbonate de soude, nitrate de potasse, acide chlorhydrique). Cette précaution est indispensable, car ces produits, achetés comme purs, contiennent fort souvent de l'acide sulfurique ou des sulfates.

Nous avons obtenu par cette méthode des dosages d'acide sulfurique très supérieurs à ceux qu'avaient donnés les cendres préparées sans addition d'alcalis. Cependant, en opérant plusieurs fois sur la même matière, nous avons constaté des variations importantes.

Elles provenaient de surcharges apportées par le gaz, qui contient du soufre, et produit, en brûlant, de l'acide sulfureux qu'absorbe la matière alcaline contenue dans le creuset. Du carbonate de soude pur calciné pendant quelques heures dans un creuset de platine sur la flamme du gaz ou même dans un moufle chauffé au gaz contient une quantité souvent importante de sulfate.

Il fallait donc renoncer à l'emploi du gaz. Avec la lampe à alcool la calcination est très lente. Avec l'éolipyle à essence de pétrole, la température est trop élevée. La masse fond et le charbon ne se brûle plus. Il se produit alors, lorsqu'on ajoute le nitrate de potasse, une déflagration qui peut déterminer des pertes. Toutefois, en opérant avec soin et en y mettant le temps nécessaire, on arrive, avec la lampe Berzélius, à des résultats très exacts.

L'impossibilité d'utiliser le gaz pour les calcination nous a cependant déterminé à étudier une autre méthode, qui, d'ailleurs, peut servir de contrôle à la précédente.

Elle consiste à détruire la plus grande partie de la matière organique par voie humide, au moyen de l'acide nitrique fumant, et en présence d'un excès de nitrate de potasse.

On introduit cinq grammes de matière à analyser dans un matras de 1/2 litre de capacité, on ajoute 2 grammes de nitrate de potasse, puis 40 centimètres cubes d'acide nitrique fumant (exempt d'acide sulfurique, bien entendu) (1). On place sur le col du matras un petit entonnoir et on chauffe au bain de sable. Il se produit d'abord une assez vive effervescence avec dégagement de vapeurs rutilantes. Puis il s'établit une ébullition tranquille, que l'on maintient aussi faible que possible pendant une douzaine d'heures. On enlève alors l'entonnoir et on évapore jusqu'à réduction du liquide à un volume de 10 centimètres cubes environ. On passe le liquide dans une capsule de platine, ainsi que l'eau de lavage du matras, et on évapore à sec au bain de sable.

Il suffit alors de quelques minutes de calcination sur une lampe à alcool ou même dans le moufle à gaz, pour achever de détruire la matière organique, qui est brûlée par le nitrate de potasse en excès, sans même qu'il y ait trace de déflagration, tant il en reste peu.

On reprend par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on filtre, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Dans ce cas, la calcination dans le moufle à gaz ne présente aucun danger, car la matière n'est pas alcaline, et le chauffage est d'ailleurs de très courte durée.

Cette méthode est très exacte. Elle n'a que l'inconvénient d'exiger douze heures d'ébullition et de produire d'abondantes vapeurs rutilantes. Mais on peut mettre sur le même bain de sable plusieurs matras semblables, et, l'ébullition une fois bien réglée, les y laisser jusqu'au lendemain, le bain de sable étant placé dans une vitrine à bon tirage. On mène ainsi de front plusieurs opérations qui peuvent être mises en train le soir, et terminées le lendemain.

Sur le blé qui nous sert d'exemple, nous avons trouvé :

Par le procédé classique.	1,42 ‰
Par la combustion alcaline.	3,14 —
Par la combustion nitrique.	3,19 —

La méthode de combustion par voie humide nous ayant donné entière satisfaction, nous avons repris tous nos échantillons, et avons refait, par cette méthode, tous les dosages de soufre qui sont consignés dans ce travail.

7°. — Dosage de la chaux ;

On prend également 40 c.c. de la liqueur préparée, représentant 10 grammes de matière,

(1) Pour l'obtenir, il faut distiller sur du nitrate de potasse, dans une cornue en verre, l'acide nitrique fumant, *dit pur*, du commerce, après l'avoir agité avec du nitrate de baryte en poudre fine.

on ajoute de l'ammoniaque étendue jusqu'à apparition d'un léger trouble, puis de l'acide oxalique, et enfin de l'oxalate d'ammoniaque, et on fait bouillir. La chaux est entièrement précipitée à l'état d'oxalate de chaux, pendant que la magnésie, le fer et l'acide phosphorique restent en dissolution à la faveur de l'excès d'acide oxalique. L'addition d'oxalate d'ammoniaque a pour effet de faire passer à l'état de sels ammoniacaux tous les autres acides que l'acide oxalique, qui doit être le seul acide restant libre dans la liqueur.

On laisse reposer le verre contenant le précipité pendant au moins deux heures au bain de sable à une température de 60° à 80°, puis on filtre pour recueillir et laver l'oxalate de chaux à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus trace d'acide oxalique.

On redissout alors l'oxalate de chaux au moyen d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. La solution est reçue dans un matras en verre blanc, de un litre environ de capacité. On ajoute de l'eau distillée pour remplir le matras environ aux trois quarts, on chauffe à 50 ou 60 degrés, et on titre au moyen d'une solution de permanganate de potasse de richesse connue. Le volume de cette solution employé pour arriver à une coloration rose persistante, indique la quantité d'acide oxalique et, par suite, la quantité de chaux que contenait le précipité.

Dans l'exemple précédemment cité, on a ainsi trouvée pour les 10 grammes de matière employée 0 gr. 0268 de chaux, soit 0,268 °/₀ et °/₀₀ 2,68.

8° Dosage de la magnésie.

La liqueur séparée de l'oxalate de chaux obtenu dans l'opération précédente, réunie aux eaux de lavage de ce précipité est additionnée de citrate d'ammoniaque et d'un peu de phosphate de soude, puis d'ammoniaque en excès.

La magnésie se précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On le recueille après 12 heures de repos sous cloche, on le lave à l'eau ammoniacale, on le redissout, et on le titre au moyen de la liqueur d'urane, exactement comme s'il s'agissait d'un dosage d'acide phosphorique. Pour l'échantillon de blé examiné, on a ainsi trouvé que la magnésie avait entraîné 0 gr. 02325 d'acide phosphorique. Mais dans le phosphate ammoniaco-magnésien, l'acide phosphorique est à la magnésie comme 71 est à 40. La magnésie était donc les 40/71 de 0 gr. 02325 = 0 gr. 0131 pour 10 grammes et, par conséquent, 0,131 °/₀ et 1,31 °/₀₀.

9° Dosage de la potasse et de la soude.

On prend 40 centimètres cubes de la solution préparée, représentant 10 grammes de la matière à analyser, on les introduit dans une fiole jaugée de 200 centimètres cubes de capacité, on ajoute de l'eau distillée, puis de l'eau de baryte peu à peu, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne trouble plus la partie claire qui surnage le précipité formé. On complète alors le volume de 200 centimètres cubes avec de l'eau distillée, on jette le tout sur un filtre, et on reçoit le liquide filtré dans une fiole jaugée à 100 centimètres cubes On arrête la filtration, lorsque la fiole est remplie jusqu'au trait, et contient en solution la potasse et la soude provenant de la moitié de la prise d'essai, c'est-à-dire de 5 grammes de matière. En procédant ainsi, on évite le lavage du précipité barytique, qui serait une opération longue et incertaine.

Les 100 centimètres cubes de solution claire sont introduits dans une capsule de porcelaine, additionnés d'un excès de solution de carbonate d'ammoniaque, et évaporés lentement jusqu'à réduction à quelques centimètres cubes. On filtre dans un creuset de platine, on lave la capsule et le filtre avec de l'eau distillée que l'on reçoit dans le même creuset, puis on évapore à sec, on calcine, et on pèse le creuset, qui contient la potasse et la soude à l'état de chlorures de potassium et de sodium. En retranchant le poids du creuset, on a le poids de ces chlorures.

La matière est alors reprise par l'eau et additionnée d'un excès de solution de bichlorure de platine. On évapore à sec, mais en ayant soin de procéder lentement, et sans chauffer au-dessus de 80 à 90 degrés. On reprend par un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le bichlorure de platine en excès, ainsi que le chloroplatinate de soude formé. Le chloroplatinate de potasse, produit dans ces conditions, est à l'état de sable cristallin, très facile à laver par décantation, dans le vase même où a été faite l'opération. On le lave jusqu'à ce que le liquide de lavage soit parfaitement incolore, puis on dessèche dans le vase même et on pèse. Le poids du chloroplatinate de potasse multiplié par 0,1929 donne la potasse.

Dans le cas particulier qui nous occupe, on a obtenu : 1° Chlorures alcalins 0 gr. 0470

2° Chloroplatinate de potasse 0 gr. 134, contenant potasse 0 gr. 0258 correspondant à chlorure de potassium.. 0 0408

qui, retranchés de la somme des chlorures.................................. =0 gr. 0062 de chlorure de sodium représentant : Soude 0,00328.

On a donc, en fin de compte, dans la matière analysée :

	Pour 5 grammes	Pour 100	Pour 1000
Potasse........	0 gr. 0258	0.516	5.16
Soude (1)........	0 gr. 00328	0.065	0.65

10 Dosage de l'oxyde de fer.

On prend 40 centimètres cubes de la liqueur préparée correspondant à 10 grammes de matière. On y ajoute un peu d'acide chlorhydrique et un peu de zinc pur pour réduire le fer au minimum, puis on le détermine, suivant le procédé classique, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse.

Dans le cas particulier ci-dessus, on a ainsi trouvé une quantité de fer correspondant à 0 gr. 0235 de sesquioxyde de fer (Fe^2O^3), soit 0,235 % et 2,35 ‰.

11° Dosage du chlore.

Le chlore n'existe généralement qu'en très faible quantité dans les plantes cultivées, et ne s'y trouve guère qu'à l'état de chlorure de sodium absorbé accidentellement. Aussi son dosage ne présente-t-il qu'un intérêt très secondaire, et peut-il être négligé, dans la plupart des cas. Il ne devient vraiment utile que pour certaines plantes qui jouissent de la faculté d'absorber assez largement les chlorures, telles que la betterave et, en général, les plantes marines.

Lorsqu'on veut opérer ce dosage, il faut partir non plus de la liqueur préparée, qui contient de l'acide chlorhydrique ajouté, mais de la matière elle-même, incinérée à part et au rouge à peine naissant, afin d'éviter la déperdition des chlorures alcalins qui sont très sensiblement volatils au rouge clair. Mais, dans ces conditions, le charbon ne se brûle que très lentement. Il n'est pas nécessaire d'arriver à sa destruction complète. Aussitôt que la matière est carbonisée et ne dégage plus aucune fumée, on la laisse refroidir, on la pulvérise soigneusement dans la capsule même, ce qui est facile, car elle est très friable, et on l'épuise par l'eau distillée bouillante.

La liqueur, passée sur un filtre lavé, est reçue dans un verre allant au feu. On la porte à l'ébullition, et on la sature exactement par de l'acide nitrique étendu, puis on ajoute une goutte de solution de chromate de potasse et on titre au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent, suivant le procédé décrit par Mohr.

Dans le cas particulier qui nous a servi d'exemple ci-dessus, le dosage du chlore n'a pas été fait. La méthode que nous venons de décrire diffère essentiellement de celles indiquées dans la plupart des ouvrages qui ont traité de l'analyse des plantes, en ce que toutes ses opérations ont pour point de départ la plante elle-même et non ses cendres, comme dans les méthodes publiées. Il en résulte que si le dosage des cendres présente une légère imperfection, les autres dosages n'en sont pas affectés, et que le dosage des cendres, qui ne peut pas toujours être facilement exécuté avec une grande précision, perd beaucoup de son importance. Il en résulte aussi qu'une fois l'analyse terminée, on possède immédiatement la composition de la plante elle-même, sans être obligé de la déduire, par le calcul, de la composition de ses cendres.

On a vu d'ailleurs, par ce que nous avons dit du dosage du soufre, que l'analyse des cendres peut donner lieu à de graves erreurs.

Mais la composition trouvée est celle de l'échantillon moyen, qui contient une certaine quantité d'humidité. Pour avoir la composition de la plante, telle qu'elle a été récoltée ou complètement sèche, il faut faire des calculs. Aussi avons-nous établi, pour conserver nos analyses, des feuilles imprimées dans lesquelles tous les renseignements recueillis trouvent leur place, et où l'on inscrit aussi tous les résultats des calculs. En voici le modèle, rempli au moyen des données qui viennent d'être présentées à propos de l'échantillon de blé qui nous a servi d'exemple :

ANALYSES DES PLANTES

Plante analysée : Blé d'Australie.
Provenance : Culture de M. Nicolas, à Arcy.
Age physiologique : Maturité du grain.
Date de la récolte : Août 1881.
Nombre d'individus : 447 chaumes sur 1 mètre carré.

	FRAIS	SEC A 40°	COMPLÈTEMENT SEC
Poids..............	1807 gr.	1558 gr.	1444 gr. 30
Poids de l'individu moyen sec..................			3 gr. 231

(1) Dans les plantes cultivées, la soude est généralement en très faible quantité. On ne doit admettre définitivement sa présence qu'après s'en être assuré qualitativement, comme l'a indiqué Péligot (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, T. LXV, p. 729.)

Subdivision de l'échantillon séché à 40°.
Grain : 409 gr. Paille, balles et rachis : 801 gr. Racines : 348 gr. Total : 1,558 gr.

	Résultats analytiques dans 1000 kilogr.				Composition centésimale des cendres.
	Frais.	Sec à 40°	Complètement sec.	Rapports.	
	—	—	—	—	—
	k.	k.			
Humidité	195.75	67.00	»	»	»
Azote	8.64	10.02	10.74	2.83	»
Cendres	80.58	93.50	100.26	26.40	»
Acide phosphorique	3.05	3.54	3.79	1.00	3.78
— sulfurique (1)	2.90	3.14	3.36	0.88	1.52
Chaux	2.31	2.68	2.88	0.76	2.87
Magnésie	1.13	1.31	1.41	0.37	1.40
Potasse	4.45	5.16	5.53	1.46	5.51
Soude	0.56	0.65	0.69	0.18	0.69
Oxyde de fer	2.03	2.35	2.52	0.66	2.51
Silice	61.20	71.00	76.26	20.10	76.03
Chlore, manganèse, acide carbonique et pertes					5.69
				Total	100.00

La deuxième colonne de ce tableau contient les résultats directs de l'analyse faite sur la matière séchée à 40°.

La première colonne donne la composition de l'échantillon à l'état frais, c'est-à-dire tel qu'il est arrivé au laboratoire. Elle est calculée au moyen de la deuxième, en partant des pesées qui ont été faites avant et après le passage à l'étuve. Si 1,807 grammes de matière fraîche donnent 1,558 gr. de matière séchée à 40°, 1,000 kil. de matière fraîche en donneraient $\frac{1,558 \times 1,000}{1,807} = 862$ kil. Il suffit donc de multiplier tous les nombres de la deuxième colonne, à part le premier, par $\frac{862}{1,000} = 0,862$, pour obtenir ceux de la première colonne.

Le premier nombre devant exprimer la quantité d'eau totale contenue dans la matière fraîche, ne peut être ainsi obtenu, attendu que la matière séchée à 40° contient encore de l'eau, qui doit être comprise dans le nombre cherché.

Pour le trouver, on fait le raisonnement suivant : Si 1,000 de matière séchée à 40° contiennent 67 d'eau, 862 de cette même matière en contiendraient $\frac{862 \times 67}{1,000} = 57,75$. Dans 862 de matière séchée à 40° il y a donc $862 - 57,75 = 804,25$ matière complétement sèche. Or, dans 1,000 kil. de matière fraîche il y a 862 kil. de matière séchée à 40°. Il y a donc, dans 1,000 kil. de matière fraîche, 804 kil. 25 de matière complètement sèche et, par conséquent, $1,000 - 804,25 = 195,75$ d'eau ou humidité.

Les nombres de la troisième colonne donnent la composition de la matière à l'état complètement sec. Ils sont obtenus au moyen des nombres de la deuxième colonne à l'aide du raisonnement suivant :

Si 1000 kil. de matière séchée à 40° contiennent 67 kil. d'humidité, ils contiennent $1000 - 67 = 933$ kil. de matière sèche. C'est donc, en réalité, dans 933 kil. de matière sèche que sont contenues les quantités d'éléments inscrites dans la deuxième colonne. Or, si 933 kil. de matière sèche contiennent une quantité a d'un élément quelconque, 1000 kil. de cette même matière sèche contiendront $\frac{a \times 1000}{933}$ ou a multiplié par la fraction $\frac{1000}{933}$ qui est égale à 1,0718. Il suffit donc de multiplier par ce coefficient tous les nombres de la deuxième colonne pour obtenir ceux de la troisième.

La quatrième colonne intitulée « *rapports* » contient la composition de l'échantillon analysé rapportée à l'acide phosphorique, pris pour unité. C'est Liebig qui le premier, à ma connaissance, a pensé à exprimer la composition des plantes en fonction de l'acide phosphorique qu'elles contiennent. Cette méthode est certainement très logique, car l'acide phosphorique est l'élément le moins variable et celui qui ne peut être remplacé par aucun autre. Nous aurons fréquemment à faire usage de ces rapports dans le cours de ce travail. Pour les calculer, on n'a qu'à diviser tous les chiffres de la troisième colonne par celui qui représente la proportion d'acide phosphorique ou à les multiplier par la fraction $\frac{1}{3,79} = 0,2633$.

Enfin, la cinquième colonne de notre tableau contient la composition centésimale des cen-

(1) Dans les quatre premières colonnes, nous donnons l'acide sulfurique résultant de la combustion du soufre total déterminé par le procédé précédemment indiqué. Dans la cinquième colonne, nous donnons le nombre déterminé par le procédé classique, car les chiffres de cette colonne ne représenteraient plus la composition des cendres, si on y faisait entrer le soufre organique qui n'en fait pas partie.

dres, obtenue en multipliant par la fraction $\frac{100}{100.26} = 0,997$ tous les nombres de la troisième colonne afférents aux éléments qui font partie des cendres. La somme des nombres ainsi obtenues est toujours inférieure à 100. La différence est formée par les éléments qui n'ont pas été dosés : le chlore, le manganèse, l'acide carbonique et les pertes de l'analyse.

Avec les données consignées dans cette analyse, il devient facile de calculer l'importance et la composition de la récolte à l'hectare. L'échantillon ayant été pris sur un mètre carré, il suffit de multiplier par 10,000 toutes les données recueillies pour les rapporter à l'hectare. Nous inscrivons habituellement les résultats de ces calculs au verso de la feuille qui porte les données précédentes. Voici donc, dans le cas particulier, qui nous sert d'exemple, comment ce verso se trouve libellé :

RÉCOLTE A L'HECTARE

Nombre de tiges avec épis... 4,470,000

	Fraîche.	Sèche à 40°.	Complètement sèche.
Grains...	13670k (Grains et Paille et balles)	4090k	3816k
Paille et balles...		8010	7473
Racines...	4400	3480	3247
Total...	18070	15580	14536

Poids d'une tige moyenne sèche (racines comprises...	3g.231
— sans racines...	2.504
Racines sèches par tige moyenne...	0.727
Grain sec par tige moyenne...	0.820
— pour cent de la récolte sèche (sans racines...	32.74
Poids de 1,000 grains secs...	30.90

COMPOSITION DE LA RÉCOLTE ENTIÈRE, RACINES COMPRISES

Azote...	156k.11
Cendres...	1456.73
Acide phosphorique...	55.15
— sulfurique...	48.64
Chaux...	41.75
Magnésie...	20.41
Potasse...	80.29
Soude...	9.12
Oxyde de fer...	36.61
Silice...	1106.18

(*A suivre.*)

SUR UN NOUVEL ÉLÉMENT CONTENU DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE

Par **Lord Rayleigh** et **M. le Professeur Ramsay.**

(*Chemiker Zeitung*, 22 Août 1894.)

A l'assemblée annuelle de la *British Association* (8-16 août 1894). Lord Rayleigh et le professeur Ramsay ont présenté une note relative à la découverte d'un nouveau gaz dans l'air atmosphérique. L'attention des deux auteurs avait été depuis longtemps attirée par ce fait que la densité de l'azote, tel qu'on l'extrait de l'atmosphère, diffère très nettement de celle de l'azote, tel qu'on le prépare au laboratoire par les diverses méthodes actuellement connues. D'une façon régulière, cette variation atteint 1/2 pour cent. Il résulte des expériences de MM. Rayleigh et Ramsay que si l'on soumet, d'après la méthode de Cavendish, l'air atmosphérique à l'action de l'étincelle électrique en présence d'un alcali et si l'on absorbe ensuite l'oxygène au moyen d'une solution d'acide pyrogallique, il reste un gaz qui n'offre à l'analyse spectrale aucun des caractères de l'oxygène ou de l'azote. Le même gaz peut être obtenu en quantité beaucoup plus considérable lorsque, après élimination préalable de l'oxygène, on fait passer l'azote atmosphérique sur du magnesium chauffé au rouge. Les auteurs ont pu observer que dans ces conditions, la densité du résidu s'élève à 14,88, puis à 16,1 et reste fixe à 19,09. C'est à ce point que l'absorption semble avoir atteint sa limite.

Le gaz en question donne un spectre présentant une seule raie bleue beaucoup plus intense que la raie correspondante du spectre de l'azote. La liquéfaction de ce gaz n'a pu être effectuée par les moyens ordinaires employés à cet effet. Sa proportion dans l'air atmosphérique atteint 1 °/o environ du volume de l'azote.

Le professeur Dewar fait remarquer la présence de ce gaz dans l'air atmosphérique liquéfié a été indiquée par lui il y a déjà quelque temps. Sans pouvoir se prononcer encore sur la nature exacte de la nouvelle substance, il doute que sa proportion dans l'air atmosphériqus soit aussi élevée que le prétendent les auteurs du présent Mémoire (1).

Le nouveau corps est-il un élément simple ? Oui. d'après Sir Henry Roscoe ; mais de nouvelles recherches pourront seules permettre d'élucider ce point d'une façon définitive.

(1) Dans une note plus récente, M. Dewer admet que le nouveau gaz ne serait qu'une forme allotropique de l'azote. A beaucoup de points de vue, cette substance serait à l'azote ordinaire ce que l'ozone est à l'oxygène.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX. — ALLIAGES

Sur la fabrication et les propriétés des alliages d'aluminium.

Par **M. J.-H.-J. Dagger.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Janvier 1894.)

Dans les deux Mémoires que j'ai eû l'honneur de présenter déjà à la *Society of Chemical Industry*, ainsi que dans un autre Mémoire présenté en 1889 à la *British Association*, j'ai donné quelques renseignements sur les méthodes actuelles de production de l'aluminium. En résumant les expériences que j'avais entreprises sur ce métal, tant au laboratoire qu'à la fonderie, j'ai émis l'opinion que « la valeur réelle de l'aluminium réside surtout dans les alliages qu'il peut fournir avec les autres métaux usuels ». C'est sur ce point que j'insisterai plus particulièrement aujourd'hui.

L'aluminium s'allie facilement avec tous les métaux usuels, sauf une ou deux exceptions. Il se combine, en outre, à l'or, à l'argent et au platine. Tous ces alliages peuvent être classés en deux catégories distinctes : 1°, les alliages *simples*, qui ne contiennent que l'aluminium associé à un autre métal ; 2°, les alliages *complexes* qui, outre l'aluminium, renferment deux ou plusieurs autres métaux.

Alliages simples. — Les plus importants sont ceux de cuivre et d'aluminium. Ils forment deux séries : 1°, les bronzes d'aluminium contenant de 1 à 11 °/₀ d'aluminium ; 2°, les alliages cuivre-aluminium proprement dits, qui contiennent 90 à 99 °/₀ d'aluminium. Les alliages intermédiaires forment une série de métaux, qui diffèrent considérablement les uns des autres par la couleur et les caractéristiques physiques ; à ce point de vue, ils sont d'un intérêt scientifique considérable, mais leur structure cristalline et leur fragilité les rendent inutilisables.

Le bronze d'aluminium à 10 °/₀ est peut-être le mieux connu de tous ; il a été préparé pour la première fois en 1855 par le Dr Percy et, dès 1859, des expériences furent entreprises en France par les soins du Comité de l'Artillerie ; les essais portèrent sur une pièce de montagne fabriquée avec le bronze en question. L'année suivante, les mêmes essais furent répétés pour le compte du gouvernement bavarois. Dans un cas comme dans l'autre, on arriva à conclure que le prix élevé du bronze d'aluminium était le seul motif qui pût rendre impossible son emploi dans la fabrication des armes à feu. Dans son rapport sur les essais d'Augsburg, le colonel Weber établit que le bronze d'aluminium a résisté à une pression de 7031 kilogr. par cm^2, tandis que le bronze d'étain employé à cette époque ne pouvait supporter qu'une pression de 2870 kilogr. par cm^2. L'aluminium pur valait alors 105 francs le kilogr., le bronze à 10 °/₀ d'aluminium 15 francs, et le bronze d'étain 3 fr. 40.

Le bronze d'aluminium est préparé par deux méthodes.

1° — Réduction directe du minerai d'aluminium (corindon ou bauxite) au four électrique, en présence de cuivre métallique. Cette méthode, que j'ai déjà eu l'occasion de décrire (*The Jour. of the Soc. of Chem. Ind.*, Septembre 1889), a subi depuis cette époque quelques modifications. Le four de forme allongée a été remplacé par un four vertical. Les parois de ce four sont en charbon de cornue et forment l'électrode négative ; l'électrode positive est constituée, soit par un faisceau de baguettes, soit par une plaque, soit par un simple cylindre de charbon. Cette électrode est solidement fixée au câble, et peut être élevée ou abaissée suivant les besoins, à travers un orifice pratiqué dans le couvercle du four. Le couvercle est en fer, et peut être maintenu constamment froid par circulation d'eau à l'intérieur. Le fond de l'appareil porte un trou de coulée fermé par un cylindre de charbon. Cette méthode fournit un alliage à 20 ou 30 °/₀ d'aluminium. Une fois sa composition connue exactement par l'analyse, on lui incorpore la proportion de cuivre nécessaire pour l'amener à une teneur donnée. Voici l'analyse moyenne des produits que l'on obtient directement au four électrique ; on a pour cent parties :

Cuivre	71,517 (par différence)	Silicium	4,116
Aluminium	20,147	Fer	4,220

Si l'on fait usage d'alumine préparée spécialement et à peu près exempte de silice et de fer, on obtient un alliage très pur.

2° — La méthode la meilleure et la plus généralement employée repose sur la fusion directe des deux métaux en creuset. On opère de la façon suivante :

On commence par fondre le cuivre seul ; puis on ajoute la quantité voulue d'aluminium, par petites portions, en se servant d'une cuiller perforée pour faciliter le mélange. Dès la première addition d'aluminium, on constate un dégagement de chaleur considérable, qui peut

aller jusqu'à l'incandescence; cette action diminue d'ailleurs, à mesure qu'on ajoute l'aluminium, mais il faut avoir soin, pendant toute la durée de l'opération, d'éviter le surchauffage des outils que l'on introduit dans le bain métallique. Tous ces outils doivent être entretenus dans un état de propreté parfaite, et il est préférable d'en changer plusieurs fois pendant la durée d'une même opération. On doit faire usage de creusets en plombagine ; dans aucun cas, le métal fondu ne doit se trouver en contact avec du sable ou des matières siliceuses, car l'aluminium décompose la silice avec la plus grande facilité, pour donner du silicium métallique qui reste à cet état dans le produit final. Il est absolument inutile de faire usage de fondants ; la seule précaution que l'on prenne parfois consiste à recouvrir le métal d'une couche de charbon pulvérisé. Lorsqu'on veut fondre le bronze d'aluminium dans des creusets en terre réfractaire, il faut avoir soin de les brasquer au charbon, si l'on tient à obtenir un métal aussi exempt que possible de silicium.

Le bronze ainsi obtenu présente la teinte de l'or. Sa densité est 7,69. Il est malléable, mais doit subir plusieurs recuits, avant de pouvoir être travaillé à froid.

L'alliage à 11 °/₀ d'aluminium présente des qualités mécaniques bien supérieures, et cette supériorité se manifeste aussi bien dans les épreuves de torsion, que dans les épreuves de traction longitudinale et transversale. Une barre cylindrique de ce métal essayée à la Compagnie des Forges de Leeds a donné 9277 kilogr. par cm^2 comme charge maxima correspondant à la limite d'élasticité.

Cet alliage est extrêmement dur, et représente, au point de vue de la résistance, le dernier terme des alliages à basse teneur en aluminium. Les alliages contenant moins de 10 °/₀ d'aluminium présentent néanmoins un assez grand intérêt. Les caractéristiques de résistance diminuent avec la proportion d'aluminium ; mais, par contre, les propriétés d'allongement s'accroissent, à mesure qu'on se rapproche du cuivre pur. La teinte de ces alliages varie du jaune pâle au jaune d'or. Leur fusion est extrêmement facile, et ils se laissent aussi bien laminer et étirer à froid qu'à chaud. En général, les tôles, barres, tiges et fils sont laminés au rouge clair et terminés à froid. La cassure des alliages à 10 et 11 °/₀ est cristalline; celle des autres alliages est fibreuse.

TABLEAU I. — BRONZE D'ALUMINIUM. — ESSAIS MOYENS.

ALUMINIUM p. 100	RÉSISTANCE A LA RUPTURE en kilogrammes par cm^2	ALLONGEMENT p. 100
10	5000-6525	4-14
8,5	4000-4710	12-28
7,5	2540-3260	8-32
5-5,5	2540-3000	30-40
2	2180	40-50
1	1450	40-55
11	6525-7250	0- 8,0

Il faut noter que la résistance de ces alliages dépasse celle des bronzes ordinaires et des métaux pour canons; elle peut même être comparée avantageusement à celle de l'acier.

L'effet destructif de la chaleur sur le métal pour canons (bronze d'étain) est une des objections les plus sérieuses à l'emploi de cet alliage. Les bronzes d'aluminium, au contraire, ne donnent pas trace de liquation à la fusion ; les métaux ne se séparent pas davantage, lorsqu'on soumet les lingots à un refroidissement lent, en sorte que les coulées obtenues sont toujours parfaitement homogènes. De plus, la tenacité reste à peu près la même aux températures élevées. Voici, à ce sujet, quelques chiffres obtenus par le professeur Unwin :

MÉTAL ESSAYÉ	TEMPÉRATURES	RÉSISTANCE A LA RUPTURE en kilog. par cm^2	ALLONGEMENT p. 100
Bronze d'aluminium à 10 p. 100 laminé	195°C	6250	26,3
	278°C	6148	27,5

Alliages complexes. — Le plus important de ces alliages, connu sous le nom de laiton d'aluminium, contient du cuivre, du zinc, et de l'aluminium en proportions variables.

La composition de ces alliages varie de 1 à 6 °/₀ d'aluminium combiné à 12 ou 13 °/₀ de

zinc, le reste étant constitué par le cuivre. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont résumées et comparées dans les tableaux II et III, pages 658 et 659.

TABLEAU II. — LAITONS D'ALUMINIUM.

Nos	COMPOSITION				RÉSISTANCE à la rupture en kil. par cm^2	ALLONGEMENT pour 100	REMARQUES
	Cu	Al	Si	Zn			
1	63,0	3,5	0,33	33,3	5970	2,33	Ministère de la marine des Etats-Unis.
2	63,0	3,3	0,33	33,3	5110	0,40	
3	63,0	3,5	»	»	4880	6-11	Laboratoire des usines Milton.
4	63,0	3,5	»	»	6150	9,7	
5	63,0	3,5	»	»	6340	12,5	
6	57,0	1,0	»	42,0	3820	»	Pittsburg Aluminium Company (Etats-Unis).
7	70,0	2,0	»	28,0	4950	»	
8	67,4	5,8	»	26,8	7030	»	
9	»	»	»	»	5530	1,5	Cowles Company.
10	»	»	»	»	5290	1,0	
11	»	»	»	»	4830	presque nulle	
12	66,0	1,0	»	33,0	4230	50,0	Compagnie de Neuhausen.
13	65,0	2,0	»	33,0	5040	30,0	
14	64,0	3,0	»	33,0	6430	7,0	

La proportion d'aluminium dans les laitons d'aluminium dépend essentiellement de la proportion de zinc, la teneur en aluminium devant décroître à mesure que le zinc augmente, sans quoi le métal devient cassant, et ne peut être travaillé. Pour une teneur en zinc de 40 %, l'aluminium ne doit pas excéder 1 %. Avec 30 % de zinc, il ne faut pas dépasser 2 % d'aluminium, et avec 11 % de zinc, on doit ajouter 6 % d'aluminium au plus. La meilleure méthode de préparation de cet alliage consiste à fondre du bronze à 10 % d'aluminium avec la quantité de cuivre nécessaire. Après fusion et mélange intime des deux métaux, on ajoute le zinc.

D'autres alliages de cette série contiennent une faible proportion de manganèse et d'étain, la teneur pour chacun de ces métaux ne dépassant jamais 0,5 %. Voici un exemple de cet alliage :

COMPOSITION		RÉSISTANCE A LA RUPTURE	ALLONGEMENT
Aluminium	2,000	6213 kilog. par cm^2	14,25 p. 100
Zinc	34,000		
Manganèse	0,300		
Etain	0,500		
Cuivre	63,200		

Les alliages destinés à être travaillés à chaud sont souvent additionnés de 0,5 % de plomb. Le bronze d'aluminium se forge assez facilement ; toutefois, cette facilité diminue, en même temps que la proportion d'aluminium décroît. L'alliage à 3 % d'aluminium et 33 % de zinc peut être travaillé au rouge sombre ; il diffère en cela des laitons ordinaires.

Tous ces alliages donnent des coulées parfaitement homogènes ; leur grande résistance à la traction longitudinale et transversale, ainsi que leur résistance à la corrosion, rendent leur emploi très avantageux dans la fabrication des hélices de navires. Le tableau IV contient, à ce sujet, des résultats comparatifs très-intéressants.

Fusion des bronzes et laitons d'aluminium. — Voici quelques chiffres comparatifs sur les points de fusion du bronze d'aluminium, de l'aluminium pur, et de quelques autres métaux ou alliages d'un emploi courant :

MÉTAUX	POINTS DE FUSION	MÉTAUX	POINTS DE FUSION
Aluminium	730°C.	Acier	2220°
Cuivre	1100°	Bronze de canon	660-670°
Fer	1550-2220°	Bronze d'aluminium	890-945°

Dans la fusion des bronzes et laitons d'aluminium, comme du reste dans la fusion des autres alliages, les principaux écueils à éviter sont l'oxydation et le retrait du métal après la

TABLEAU III. — Résistance comparée des bronzes d'aluminium, bronzes a canons, aciers, etc.

MÉTAUX ESSAYÉS	RÉSISTANCE à la rupture en kil. par cm²	LIMITE d'élasticité en kil. par cm²	ALLONGEMENT p. 100	REMARQUES
Acier (moyenne de 137 échantillons d'aciers pour canons, trempés à l'huile, recuits et laminés)	6970	3740	19.93	Ministère de la Marine (Etats-Unis.)
Acier (moyenne de 19 échantillons ni trempés ni recuits)	6380	2770	18.70	Ministère de la Marine (Etats-Unis).
Acier fondu	5130	2570	»	Holley.
Fer fondu — Barres de petit diamètre forgées	5290	2170	»	
Fer fondu — Barres de moyen diamètre forgées	3840	1300	26.0	
Fer forgé (moyenne de 700 essais)	3490	1730	»	Aciéries Armstrong.
Fonte (moyenne de 4 essais)	2170	1230	0.166	Arsenal de Watertown (Etats-Unis).
Bronzes pr canons — Cu : 88,0 Sn : 10,0 Zn : 2,0	2830	790	33.6	Arsenal de Watertown.
— 92,0 — 8,0 —	2110	»	»	Anderson.
— 91,7 — 8,3 —	2250	»	»	Anderson.
— 91.0 — 9,0 —	2390	»	»	Anderson.
— 90,0 — 10,0 —	2760	»	»	Anderson.
— 92,0 — 8,0 —	3130	410	40.0	Général Uchatius.
— 88,0 — 10,0 —	1300	720	2.5	Ministère de la Marine (Etats-Unis).
— 82,0 — 10,0 —	1780	790	8.2	
— 82,0 — 10,0 —	1720	940	3.7	
Aciers de Firminy (Artillerie française)	7120	4190	16.0	Forges et Chantiers de la Méditerranée.
Bronze d'aluminium — Al : 10,0 Si : 1,0 Cu : 89,0	8300	»	0.45	Gouvernemt des Etats-Unis.
— — —	7900	5800	0.05	—
— — —	7610	»	6.0	—
Bronze d'aluminium (Al : 10, Si : 1, Cu : 89) laminé à chaud	8080	6090	6.5	Arsenal de Watertown.
Bronze d'aluminium (même composition)	9310	»	0.0	Compagnie des Forges de Leeds.
Bronze d'aluminium (même composition)	7230	»	5.7	Usines de Milton.
Bronze d'aluminium à 10 %	5820	3370	33.26	Professeur Umoin.
Bronze d'aluminium coulé en sable	6340	»	17.0	Arsenal de Watertown.
Bronze d'aluminium (Al : 7,5, Si : 0,75, Cu : 91,75)	5060	1560	32.8	—
Le même, moulé	4920	1580	18.2	—
Bronze d'aluminium (Al : 7,5, Si : 0,75, Cu : 91,75) »	4710	»	20.0	Forges d'Otis (Ohio, Etats-Unis).
Le même, laminé	6020	»	39.0	Forges d'Otis.
Bronze d'aluminium (Al : 7,75, Si : 0,75, Cu : 91,5)	4400	1300	23.20	
Bronze d'aluminium (Al : 7,75, Si : 0,75, Cu : 91,5)	4900	1580	13.0	Ministère de la Marine (Etats-Unis).
Bronze d'aluminium (Al : 7,5, Si : 0 5, Cu : 92,0)	3380	1230	7.8	
Bronze d'aluminium à 5 % laminé	6010	»	60.0	Aciéries Phœnix (Ruhrort, Allemagne).
— 10 —	6630	»	1.5	Essais faits par M. E. Self (Aciéries de South-Boston).
— 10 —	6710	4340	2.5	
— 10 —	6980	6170	1.0	
— 9 —	5590	3360	9.0	
— 9 —	5200	3180	9.0	
— 9 —	5200	»	8.5	Arsenal de Watertown.
— 8 —	4190	»	12.5	Arsenal de Watertown.
— 8,5 —	5220	»	28.5	Aciéries de South-Boston.
— 7,5 —	4400	3290	6.0	

coulée ; mais les alliages d'aluminium présentent sur les autres cet immense avantage, que leur fusion n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux, en sorte qu'on n'a jamais à craindre l'occlusion de bulles dans les lingots.

Le bronze d'aluminium fondu et exposé à l'air se recouvre instantanément d'une mince pellicule d'oxyde qui protège le métal sous-jacent de toute oxydation ultérieure. Toutefois, lorsqu'on verse le métal dans les lingotières, il faut éviter avec le plus grand soin le passage de cette pellicule dans la coulée.

TABLEAU IV. — Essais comparatifs de traction transversale.

MÉTAUX	SECTION de la barre	LONGUEUR de la barre entre les supports	CHARGE correspondant à la rupture	LIMITE d'élasticité	FLEXION permanente	Module d'élasticité à la limite d'élasticité	Module d'élasticité à la rupture	COMPOSITION Al	Mn	Zn	Sn
	cent.	cent.	kilog.	kilog. par cm²	cent.						
Fonte	2.5	30	800-1000	»	»	»	»				
Bronze de canon	2.5	30	1300	144	9.06	0.07	0.18	»	»	»	»
Bronze manganésé	2.5	30	2700	305	8.97	0.15	0.23	»	»	»	»
Bronze d'aluminium	2 5	30	2800	400	8.12	0.18	0.24	0.75	»	40	»
Bronze d'aluminium manganésé	2.5	30	3050	450	4.50	0.22	0.25	2.25	0.38	34.25	0.5
Laiton d'aluminium	2.5	30	3600	510	2.00	0.20	0.23	3.33	»	33.25	»

TABLEAU V. — Résistance a la corrosion.

MÉTAUX	POIDS en grammes	SURFACES en cent. carrés	RÉACTIF	TEMPÉRATURE en degrés C.	TEMPS d'exposition en heures	PERTE p. 100
Bronze d'aluminium à 2 ¼ %	9.346	50	Ac. acétique à 5 %	15°	504	0.44
Bronze d'aluminium à 10 % exempt de silicium			Ac. acétique à 4 % et solution de sel marin à 3 %.	80-90°	14	1.0
Bronze d'aluminium à 10 % et 2,8 % de silicium						2.1
Laiton d'aluminium à 3,5 %						4.4

Alliages riches en aluminium. — De nombreuses expériences ont été tentées pour accroitre la résistance et la dureté de l'aluminium pur. Le but est d'ailleurs facile à atteindre, si l'on consent à quelques sacrifices sur la légèreté du métal, et sur sa résistance à la corrosion. Voici la composition et les propriétés mécaniques de quelques-uns de ces alliages :

COMPOSITION Aluminium	Cuivre	DENSITÉ	RÉSISTANCE A LA RUPTURE en kilogrammes par cm²
98	2	2.71	3180
96	4	2.77	3230
94	6	2.82	4100
92	8	2.86	3690
100	0	2.67	1950
97-98	Titane : 2-3 %	»	2900-4350

Dans la plupart des cas, l'addition de 1 à 6 % de cuivre est suffisante. L'addition de 2 % seulement de cuivre fait passer la résistance à la rupture de 1,950 à 3,180 kg. par cm², tandis qu'une addition de 6 % double cette résistance. Au delà de cette teneur en cuivre, les alliages deviennent plus durs et plus cassants. Enfin, les métaux contenant de 12 à 20 % de cuivre sont inutilisables dans l'industrie.

Alliages d'aluminium et d'étain. — L'addition de 2,5 % d'étain à l'aluminium pur donne un alliage très dur, et offrant une belle teinte. Les alliages plus riches en étain sont cassants, et leur cassure est cristalline.

Alliages d'aluminium et de titane. — L'alliage à 2-3 % de titane (brevet Langley) offre une résistance à la rupture variant de 2,900 à 4,350 kg. par cm². On l'utilise dans la fabrication des mors, étriers, fers à cheval, etc.

Alliages d'aluminium et de nickel. — L'addition de nickel abaisse le point de fusion de l'aluminium, en augmentant sa dureté et son élasticité, pourvu, toutefois, que cette addition ne dépasse pas 2 % ; au delà de ce chiffre, l'alliage devient cassant, et n'est d'aucun emploi.

Le tableau V (page 659), contient quelques essais de résistance à la corrosion pour un certain nombre d'alliages usuels. Ces essais ont été effectués au laboratoire de la Société de Neuhausen.

Alliages d'aluminium et de zinc. — Avec le zinc, l'aluminium forme des alliages durs, cassants, à grain très serré. Leurs points de fusion sont inférieurs à ceux des métaux constituants.

Un des alliages qui présentent le plus d'intérêt est celui qui contient 3 % de maillechort. Sa résistance à la rupture est double de celle de l'aluminium pur. Le professeur Richards en a essayé quelques échantillons à l'arsenal de Watertown. La résistance à la rupture de ce métal est inférieure à celle de l'aluminium titané, mais son élasticité est plus grande. Son emploi est tout indiqué dans la fabrication de certains articles de luxe (couteaux à papier, etc).

Alliages d'aluminium et d'argent. — L'aluminium s'allie facilement à l'argent en toutes proportions. Jusqu'à 6 % d'argent, la dureté et l'élasticité augmentent. Au-delà de cette teneur, le métal devient cassant. Toutefois, l'alliage à 30 % est utilisé, en raison de son éclat tout spécial, dans la fabrication de certains ouvrages d'art.

Alliages d'aluminium et de chrome. — M. H. N. Yates a trouvé que l'addition de chrome à l'aluminium augmente sa dureté, au détriment de sa résistance et de sa ductilité.

Alliages d'aluminium et de cadmium. — On admet que le cadmium s'allie en toutes proportions à l'aluminium, pour donner des alliages facilement fusibles et très malléables. Cette assertion n'est pas encore vérifiée.

Alliages d'aluminium et de fer. — L'aluminium s'allie aisément au fer en toutes proportions. L'aluminium contenant plus de 1 à 2 % de fer est dur et cassant ; avec 8 % de fer, l'alliage cristallise en aiguilles.

Le fer contenant 15 à 16 % d'aluminium se laisse difficilement attaquer à la lime. Sa cassure est fine et cristalline.

L'acier à 1 % de manganèse et 7 % d'aluminium raye tout juste le verre. On admet en général que l'aluminium, même en faible proportion, diminue la dureté de l'acier. Il est bon d'ajouter, toutefois, que cette propriété semble due à la transformation du carbone.

Le fer contenant plus de 5 % d'aluminium perd rapidement ses propriétés magnétiques. Des expériences ont même été entreprises il y a quelque temps au laboratoire de Milton, pour déterminer si ce phénomène ne pourrait pas servir d'indicateur sur la proportion d'aluminium contenue dans les aciers. Les résultats obtenus n'ont pas présenté une exactitude suffisante pour être utilisés dans l'analyse quantitative.

Emploi de l'aluminium dans la fusion et la coulée des autres métaux. — La majeure partie de l'aluminium que l'on produit actuellement, trouve son emploi dans l'affinage des métaux et, en particulier, de l'acier. La proportion d'aluminium que l'on emploie dans ce cas est toujours tellement faible, que les métaux ainsi affinés ne peuvent pas être considérés comme de véritables alliages. L'action de l'aluminium est à la fois chimique et physique : chimique, en raison de son affinité pour l'oxygène et de la stabilité de son oxyde ; physique, en ce qu'elle rend cristalline la structure de l'alliage primitivement amorphe.

Le rôle de l'aluminium repose sur les trois actions suivantes :

1° Action sur le carbone combiné : Sous l'influence de l'aluminium, le carbone combiné passe à l'état graphitique. La transformation semble se produire uniformément dans toute la masse au moment de la solidification. Une addition de 0,25 % d'aluminium à la fonte blanche suffit pour changer sa teinte ; avec 0,75 % d'aluminium, la fonte devient nettement grise.

2° Action sur la silice et les oxydes en dissolution dans le fer : Ces substances sont réduites avec formation d'alumine, de silicium et de fer métallique.

3° Décomposition des gaz carbonés dissous dans le métal : Les expériences de Langley (Aciéries de Pittsburg) ont mis en évidence le rôle de l'aluminium dans cette décomposition. La présence de bulles que l'on observe parfois dans l'acier est due à la dissolution de gaz tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxyde de carbone, qui se dégagent au moment de la solidification, et restent occlus dans la masse métallique refroidie. Il est prouvé maintenant que l'oxyde de carbone est décomposé par l'aluminium, bien au-dessous du point de fusion de l'acier, et que cette décomposition donne naissance à de l'alumine et à du carbone libre. M. Langley a soufflé 180 litres d'oxyde de carbone pur à travers une masse d'acier en fusion à laquelle on avait ajouté de l'aluminium. La teneur du métal en carbone fut augmentée dans la proportion de 35 %.

La proportion d'aluminium que l'on ajoute au bain métallique varie avec la qualité de l'acier. Pour les aciers Martin contenant 0,5 % de carbone au plus, on ajoute 160 à 320 grammes d'aluminium par tonne de métal. Pour les aciers contenant plus de 0,5 % de carbone, l'addition d'aluminium ne doit pas dépasser 150 à 250 grammes par tonne.

Le professeur Richard et M. Hunt ont fait breveter un alliage qu'ils préparent en ajoutant de 10 à 20 % d'aluminium à du ferro-manganèse. Cette addition d'aluminium détermine une séparation partielle du carbone, en sorte que le métal obtenu est moins carburé que les ferro-manganèses ordinaires.

Sur l'emploi de l'aluminium dans l'affinage de certains métaux.

(*Stahl und Eisen*, Juin 1893.)

Article extrait d'un Mémoire publié en 1892, par Knutt Styffe dans les *Jerkontorets Annaler*.

Parmi tous les usages qui ont contribué à faire de l'aluminium un métal industriel, il faut citer en première ligne son emploi dans l'affinage de certains autres métaux. On estime que, à l'heure actuelle, la moitié de la production de ce métal (54 °/₀ environ) est absorbée dans l'industrie du fer. Ce fait s'explique en raison de l'affinité considérable que possède l'aluminium pour l'oxygène à haute température, affinité qui n'est dépassée que par le magnésium et le carbone à une température beaucoup plus élevée.

En dehors du fer et de l'acier, les métaux auxquels le procédé d'affinage par l'aluminium s'applique le plus communément sont le nickel et le cuivre. A l'état fondu, ces deux métaux ont la propriété de dissoudre de petites quantités d'oxyde qui les rendent cassants après refroidissement; de plus, pendant la période qui précède immédiatement la solidification, il se dégage toujours une quantité plus ou moins grande de gaz qui ne peut s'échapper en totalité, de sorte que les métaux ainsi obtenus sont généralement *souffleux*. Si, au contraire, on ajoute à la masse fondue une petite quantité d'aluminium, la réduction des dernières traces d'oxydes est complète ; les métaux acquièrent une fluidité beaucoup plus grande, et, après refroidissement, se laissent travailler sans difficulté. Comme, d'ailleurs, l'alumine formée pendant cette réaction est complètement insoluble dans le nickel aussi bien que dans le cuivre, elle gagne la surface du bain en raison de sa faible densité, et s'élimine ainsi d'elle-même.

L'aluminium agit d'une façon très heureuse sur les propriétés du fer et de l'acier : c'est là un fait reconnu et accepté depuis longtemps par tous les métallurgistes ; mais, jusqu'à ces dernières années, la raison même de ces phénomènes avait été expliquée par un grand nombre de théories absolument contradictoires. Déjà, en 1820, Faraday et Stodart avaient essayé d'incorporer à l'acier une certaine proportion d'aluminium ; mais comme, à cette époque, l'aluminium n'était pas fabriqué à l'état de pureté, ils employèrent une série d'alliages plus ou moins impurs d'aluminium et de fer. Le métal qu'ils obtinrent ressemblait, par ses propriétés générales, au fameux acier fabriqué dans l'Inde, et connu sous le nom de *wootz;* comme, d'ailleurs, l'analyse du *wootz* leur avait indiqué la présence de traces d'aluminium, ils en conclurent tout naturellement que les qualités remarquables du *wootz* étaient dues à la petite proportion d'aluminium qu'il renfermait. D'autres chimistes ont reconnu depuis, que le *wootz* était absolument exempt de ce métal.

Les recherches ne furent entreprises que vers 1854, époque à laquelle Sainte-Claire Deville indiqua la préparation de l'aluminium pur. En 1858, Benzon fit breveter en Angleterre un procédé de fusion de l'acier en creuset avec addition d'aluminium, de façon à obtenir un métal plus compact, et doué d'une résistance supérieure. Peu de temps après, l'industrie métallurgique livrait déjà à la consommation, sous le nom de ferro-aluminiums, des produits qui trouvèrent rapidement leur emploi dans certains usages spéciaux. Rammelsberg, dans son traité de chimie métallurgique paru en 1865, parle même d'un acier obtenu par lui, en introduisant dans le jet de coulée une petite quantité d'aluminium ; l'analyse n'indiquait pas trace de ce dernier métal, qui avait simplement servi de désoxydant, et s'était séparé du lingot sous forme d'oxyde. En 1885, Wittenstrom faisait breveter en Suède un procédé d'affinage permettant d'obtenir un acier à la fois très fluide et très compact, par simple addition de 0,2 °/₀ d'aluminium; cette addition se faisait sous forme d'aluminium métallique ou de ferro-aluminium, soit au creuset, soit au convertisseur, soit enfin au four de fusion. Les métaux obtenus par ce procédé attirèrent rapidement l'attention des métallurgistes, et c'est à Wittenstrom que revient le mérite d'avoir indiqué la véritable valeur de l'aluminium comme métal d'affinage.

A l'époque où le procédé de Wittenstrom fut appliqué pour la première fois, le kilogramme d'aluminium coûtait 140 francs, et ce prix seul suffisait à en rendre l'emploi presque impossible dans l'industrie du fer. Depuis cette époque, le prix de l'aluminium a singulièrement baissé, grâce surtout à l'invention des méthodes électrolytiques, qui en ont rendu la production si facile; aussi l'emploi de ce métal s'est-il rapidement généralisé dans l'affinage de certains métaux, en particulier du fer et de l'acier.

De quelle façon l'aluminium agit-il sur le fer?

Aussi bien au creuset qu'au convertisseur et au four Martin, l'acier a la propriété de dissoudre de l'oxydule de fer ; cet oxydule de fer a pour résultat de diminuer fortement la fluidité du métal, et de le rendre cassant à chaud. De plus, pendant le refroidissement, il se dégage non seulement de l'oxyde de carbone formé par la réduction de l'oxydule dans les fers suffisamment carburés, mais encore de l'hydrogène et de l'azote. On conçoit aisément, que si le métal ne présente pas une fluidité suffisante, les bulles gazeuses se dégageront avec difficulté et,

finalement, on obtiendra un métal plus ou moins soufflеux. L'expérience a montré que l'addition de deux kilogrammes d'aluminium à une fusion de dix tonnes d'acier suffisait pour conserver au bain toute sa fluidité, et que les lingots obtenus dans ces conditions étaient absolument exempts de bulles.

Il est assez difficile, quant à présent, de donner une explication exacte de ce phénomène. On sait que les gaz précédemment cités, — oxyde de carbone, hydrogène et azote, — se dégagent non seulement de l'acier à l'état fondu, mais encore des lingots abandonnés au refroidissement. En revanche, nous ne savons absolument rien, en ce qui concerne la formation même de ces gaz dans le bain métallique.

Les gaz qui se dégagent de l'acier fondu en présence d'aluminium, aussi bien que des lingots abandonnés au refroidissement, sont en majeure partie constitués par de l'hydrogène ; ils peuvent cependant contenir jusqu'à 45 °/₀ d'azote ; quant aux gaz occlus, sous forme de bulles, dans la masse refroidie, ils ne contiennent que de l'hydrogène et de l'azote ; l'oxyde de carbone ne s'y rencontre qu'à l'état de traces.

Cette absence d'oxyde de carbone dans les aciers affinés à l'aluminium a été expliquée par le professeur Arnold, de Sheffield ; d'après lui, l'oxyde de carbone serait réduit par l'aluminium, et le carbone mis en liberté se redissoudrait dans le fer. Il n'en reste pas moins difficile à comprendre pourquoi le bouillonnement dû au dégagement d'hydrogène et d'azote cesse aussitôt après l'addition d'aluminium dans le bain métallique. On a cependant cherché à expliquer ce fait, en supposant que la propriété que possède le fer en fusion d'absorber ces gaz est fortement accrue par la présence de certains éléments, tels que l'aluminium et le silicium ; malheureusement, cette explication ne pourrait être vraie que dans bien peu de cas, puisqu'en général la presque totalité de l'aluminium se trouve oxydée pendant l'opération, et que le produit final n'en contient que des traces insignifiantes. On pourrait plutôt en conclure que la présence d'oxydule de fer à l'état dissous dans l'acier en fusion enlève au métal son pouvoir dissolvant vis-à-vis des gaz, absolument comme l'eau devient impropre à dissoudre des gaz lorsqu'elle est saturée d'un sel quelconque ; comme, d'autre part, l'aluminium réduit cet oxydule de fer, le bain métallique redevient apte à dissoudre les gaz, en sorte que ces derniers ne se dégagent plus.

On avait admis tout d'abord que l'addition d'aluminium avait pour conséquence d'abaisser de 200 à 300° le point de solidification de l'acier, et que, par suite, la grande fluidité des aciers à l'aluminium était bien due à la présence de ce dernier métal. Or, nous savons maintenant que, au moment de la coulée, l'aluminium se trouve en presque totalité à l'état d'oxyde. Il serait donc beaucoup plus simple d'admettre que cette fluidité du métal n'est que la conséquence d'une surélévation de température, due précisément à la combustion de l'aluminium aux dépens de l'oxygène de l'oxydule de fer. En raison du peu de données précises que nous possédons sur les propriétés thermiques du fer et de l'aluminium à l'état fondu, il nous est très difficile de calculer exactement cette surélévation de température. Toutefois, on peut affirmer que, pour une addition de 0,02 °/₀ d'aluminium, elle n'excède pas 3° C ; ce n'est donc pas encore à cette cause que l'on doit attribuer la fluidité du bain métallique.

L'addition d'aluminium ne se fait jamais dans le convertisseur, encore moins dans le four Martin ; elle doit se faire dans la poche de coulée, un peu avant qu'on y verse le métal. Si l'on coule directement dans des formes, l'addition d'aluminium se fait dans la goulotte qui conduit aux formes ou dans les coquilles mêmes, lorsqu'on emploie ce dernier mode de moulage. C'est ainsi que l'on procède à l'usine de Neuhausen, où l'on évite, autant que possible, l'addition dans la poche de coulée ; on conçoit, en effet, qu'en versant le métal de la poche de coulée dans les moules, le bain puisse s'oxyder de nouveau très légèrement, et que le faible dégagement de gaz qui en résulte pendant le refroidissement finisse par annuler l'effet avantageux de l'aluminium. Aux forges de Frieden (Silésie), l'emploi de l'aluminium dans la poche de coulée, même avec addition de ferromanganèse, n'a fourni aucun résultat avantageux, tandis qu'une simple addition de 0,004 °/₀ d'aluminium dans les coquilles a donné un métal absolument exempt de soufflures.

Dans deux usines suédoises qui avaient toujours employé le ferro-manganèse, soit au convertisseur, soit au four Martin, on a également trouvé préférable d'ajouter une certaine proportion d'aluminium dans les coquilles. Dans la première de ces usines, l'addition d'aluminium variait de 0,02 à 0,025 °/₀ pour un acier Bessemer à 0,09 °/₀ de carbone ; dans la seconde, l'addition était de 0,01 °/₀ pour un acier Martin à 0,65 °/₀ de carbone. Dans cette dernière usine, on a fait du reste une remarque intéressante : Avec un acier à 0,15 °/₀ de carbone et sans addition d'aluminium, on obtenait des lingots de 250 $^m/_m$ de côté et d'un poids de 400 kilogrammes, présentant une zone de soufflures située à 50 $^m/_m$ environ de la surface externe ; la même coulée, additionnée de 0,02 °/₀ d'aluminium, donnait des lingots dont la surface seule présentait quelques bulles, tandis que l'intérieur en était exempt ; enfin, en portant la proportion d'aluminium à 0,04 °/₀, le lingot obtenu était absolument sain dans toutes ses parties.

L'aluminium s'ajoute dans les coquilles sous forme de petits fragments que l'on projette pendant la coulée du métal.

Si l'addition se fait dans la poche de coulée, le fragment d'aluminium doit être plongé et agité dans le bain métallique, soit au moyen d'une pince, soit au moyen d'un ringard auquel il est attaché avec du fil de fer. Enfin, lorsque l'aluminium est employé sous forme de gros fragments, il est indispensable de les chauffer fortement avant de les introduire dans le bain.

Il ne suffit pas, pour obtenir des lingots exempts de soufflures, d'ajouter, comme nous venons de le voir, une quantité donnée d'aluminium ; il existe encore certaines règles pratiques qu'il est essentiel de ne pas perdre de vue. Tout d'abord, l'aluminium ne doit pas être ajouté immédiatement après l'arrivée du métal dans la poche de coulée. Le temps qui s'écoule entre les deux opérations est évidemment proportionné au degré de fluidité du bain ; mais, dans tous les cas, il doit être suffisamment long pour permettre à la totalité des gaz de se dégager. Si l'aluminium est ajouté trop tôt, les gaz continueront à se dégager, et le métal obtenu sera toujours souffleux, bien qu'exempt d'oxydule de fer.

Dans quelques usines, on commence par verser un peu de métal dans la poche de coulée ; puis, on ajoute l'aluminium sous forme de petits fragments pesant au maximum 200 grammes, et enfin on coule le reste du métal. Cette manière d'opérer, surtout si le métal est riche en gaz, semble donner de moins bons résultats que l'addition après la coulée totale.

Une autre règle à suivre est de verser le métal lentement et régulièrement ; on arrive aisément à ce but par l'emploi d'une goulotte. De plus, si l'on moule en coquilles, le jet de coulée doit être dirigé, autant que possible, vers le centre, de façon que le métal fondu ne lèche pas les parois de la coquille.

La proportion d'aluminium que l'on doit ajouter au fer ou à l'acier, pour obtenir des produits exempts de soufflures, et supportant bien le martelage à chaud, dépend essentiellement de la proportion d'oxygène que le métal contient sous forme d'oxydule de fer, ou de tout autre produit. Elle dépend encore de la nature même du métal, de la façon dont il a été obtenu, et enfin du mode que l'on entend suivre pour y incorporer l'aluminium. D'une façon générale, on peut dire que les fers ou aciers peu carburés exigent davantage d'aluminium que les fers et aciers à haute teneur en carbone ; le métal Bessemer en exige davantage que le métal Martin; enfin, la coulée en poche nécessite l'emploi d'une proportion d'aluminium un peu plus forte que le moulage en coquilles.

Sur ces trois points d'ailleurs, on constate des divergences d'opinion assez notables. D'après le professeur Langley (1) l'acier Martin à 0,5 °/₀ de carbone au maximum exige 0,016 à 0,03 °/₀ d'aluminium ; le métal Bessemer de même carburation en exige 0,02 à 0,05 °/₀ ; enfin ces deux types d'acier n'exigeraient plus que 0,0125 à 0,025 0/0 d'aluminium lorsque leur teneur en carbone est égale ou supérieure à 0,5 0/0. Aux usines de Neuhausen, par contre, on n'emploie que 0,004 à 0,025 °/₀ d'aluminium pour les aciers, et 0,01 à 0,1 °/₀ pour les fers fondus. Dans l'un et l'autre cas, on prétend même que l'acier peut parfois contenir une proportion d'oxygène tellement forte, qu'une addition de 0,75 0/0 d'aluminium devient nécessaire. On pourrait cependant citer, comme tout à fait anormal, un acier sursoufflé obtenu par Ledebur (2) au convertisseur basique, et qui contenait 0,224 °/₀ d'oxygène, soit 1,1 0/0 d'oxydule de fer. Cette teneur, que l'on peut considérer comme tout à fait extrême, n'exigerait encore que 0,274 °/₀ d'aluminium. On peut donc admettre que, dans la pratique courante, les additions d'aluminium dépassent rarement 0,1 °/₀. Bien qu'il n'y ait aucune crainte à avoir pour les qualités du métal, tant que la proportion d'aluminium n'atteint pas 0,75 °/₀ (3), il est bien préférable de ne jamais dépasser cette teneur si l'on tient à obtenir un métal parfaitement homogène et supportant bien le martelage à chaud. Un excès d'aluminium, surtout s'il est ajouté à la partie supérieure du lingot, détermine parfois la formation d'efflorescences blanches constituées simplement par de l'alumine. Après forgeage ou laminage, les lingots ainsi obtenus présentent, à leur surface, des défauts d'un genre tout particulier, qui sont l'indice même d'un excès d'aluminium. De plus, s'il reste un peu d'aluminium à l'état métallique, une partie du carbone chimiquement combiné se sépare à l'état de graphite et, dans la plupart des cas, cette transformation nuit à la qualité du produit final.

Un inconvénient non moins grave, commun cette fois aux ferro-siliciums et aux ferro-aluminiums, est le retrait considérable qui s'opère dans les lingots soumis au refroidissement, lorsque le métal contient une trop forte proportion de désoxydant. Ce retrait a pour conséquence la formation d'un *entonnoir de retassement* qui rend inutilisables les têtes de lingots. Si l'on coule en coquille, le seul remède consiste à surmonter la lingotière d'une masselotte en sable (ou toute autre substance mauvaise conductrice) qui jouera le rôle de réservoir ; le

(1) *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, vol. XX, p. 234.
(2) *Jernkontorets Annaler*, 1884, p. 131.
(3) *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, vol. XIX, p. 1054.

métal qu'elle contient, restant plus longtemps fluide, prendra peu à peu la place occupée par l'entonnoir de retassement. Toutefois, en raison même de ces différences dans le mode de refroidissement, il est rare que ce procédé fournisse des lingots d'une texture bien homogène. Aussi est-il préférable d'employer un peu moins d'aluminium qu'il n'en faut pour désoxyder complètement le bain ; l'essentiel est de calculer la quantité juste nécessaire pour éviter l'affaissement du métal, et l'on doit chercher avant tout à empêcher la formation de l'entonnoir de retassement, au risque de laisser quelques bulles dans le lingot.

L'affinage des fers et aciers n'exige pas l'emploi d'aluminium métallique plus ou moins pur ; on se sert également pour cet usage de ferro-aluminiums contenant de 5 à 10 % d'aluminium pur. L'aluminium métallique a cependant de grands avantages : outre qu'il fond plus aisément que les ferro-aluminiums, et que, grâce à son affinité considérable pour le fer, il se répartit très uniformément dans toute la masse métallique, son prix de revient a baissé dans des proportions qui le rendent parfaitement accessible à l'industrie métallurgique. Dans la plupart des cas, c'est donc à l'aluminium pur qu'on s'adressera plutôt qu'à ses alliages. Cette pureté d'ailleurs est toute relative, et il est inutile d'employer des produits titrant plus de 92-98 % d'aluminium, pourvu que les impuretés soient uniquement formées de silicium et de fer (1). Par contre, les ferro-aluminiums trouvent très bien leur emploi dans la petite industrie, toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir des pièces métalliques de faibles dimensions ; dans ce cas, en effet, la quantité d'aluminium à ajouter est tellement faible, que l'emploi de ce métal à l'état pur devient très délicat. On fait alors usage de ferro-aluminium que l'on emploie sous forme de fragments de 10 à 100 cc. suivant le volume du bain ; ces morceaux doivent être d'ailleurs chauffés au rouge avant d'être introduits dans le métal fondu, afin d'éviter tout refroidissement.

Les alliages de fer et d'aluminium que l'industrie livre aux aciéries forment deux classes distinctes. La première comprend les ferro-aluminiums proprement dits, c'est-à-dire obtenus en fondant directement l'aluminium avec de la fonte ; ces alliages retiennent, bien entendu, la majeure partie des impuretés contenues dans la fonte primitive. Si, au lieu de fonte brute, on emploie des riblons de fer ou d'acier, on obtient les alliages de la seconde catégorie, plus connus sous le nom d'acier-aluminiums. La Société de Neuhausen livre deux types de cet acier à 10 et 15 % d'aluminium. Le kilogramme d'alliage se vend à raison de 0 fr. 15 par unité d'aluminium contenu. La fabrique d'aluminium et de magnésium de Hamelingen (Brême) livre également au prix de 175 fr. les 100 kilogrammes. un acier à 12 % d'aluminium.

Des métallurgistes anglais et américains ont prétendu que l'emploi de l'aluminium dispensait des additions manganésées qui terminent généralement les opérations au convertisseur et au four Martin. Les expériences tentées par P. C. Gilchrist, en vue de confirmer cette théorie, lui ont cependant fourni des résultats tout à fait différents, puisque, malgré une addition absolument exagérée d'aluminium, il a obtenu un métal tout à fait incapable de supporter le martelage à chaud. Ceci prouve donc suffisamment que si l'addition d'aluminium permet de diminuer dans certains cas les additions de manganèse, elle ne peut sous aucun prétexte les supprimer totalement. Un acier peut être rouverin de plusieurs façons : il peut l'être par la présence d'oxydule de fer, ou par la présence de soufre, ou bien encore par la présence simultanée de ces deux substances ; l'aluminium agit sur la première, et laisse la seconde intacte. Outre le soufre, l'acier peut encore contenir une certaine proportion de silicium et de phosphore, en sorte que l'addition de manganèse reste toujours indispensable. Les ferro-manganèse, ferro-siliciums, et ferro-silicium-manganèses sont employés depuis longtemps à la fabrication des aciers sans soufflures ; mais pour obtenir une réduction à la fois rapide et complète de l'oxydule de fer — et c'est là une condition essentielle pour obtenir un métal absolument exempt de bulles — il faut avoir recours à un agent de désoxydation beaucoup plus puissant, et cet agent est l'aluminium. L'emploi de ce métal présente d'ailleurs, plus que tout autre, des avantages incontestables : il se dissout beaucoup plus rapidement dans le bain métallique, et se mélange à lui d'une façon plus complète ; comme, d'autre part, on l'emploie toujours en faible quantité, son introduction ne détermine aucun abaissement de température. Enfin, en raison même de l'abaissement de son prix de revient, l'aluminium peut lutter avantageusement avec les ferro-siliciums et ferro-manganèses, pourvu toutefois qu'on sache en faire un emploi judicieux.

Il arrive parfois qu'un acier, après sursoufflage au convertisseur, ou décarburation excessive au four Martin, a besoin d'être recarburé, soit dans la poche de coulée, soit dans les coquilles, par une addition ménagée de coke, d'anthracite, ou de charbon de bois. On a remarqué que, dans ce cas, l'aluminium peut jouer un rôle avantageux en favorisant par sa

(1) La Société de Neuhausen livrait autrefois trois types d'aluminium sous les numéros O, I et II, contenant respectivement 99,7, 98-99,6 et 92-98 % d'aluminium pur. Le nº II était cassant, et ne pouvait servir que dans l'affinage ou la préparation des alliages. Aujourd'hui, la Société ne livre plus qu'une marque d'aluminium titrant 98 à 99,75 % ; son prix est de 625 francs les 100 kilog.

dissolution rapide dans le fer, une répartition très égale du carbone à travers toute la masse.

C'est à des raisons analogues qu'il faut attribuer l'emploi que l'on fait actuellement de l'aluminium dans la fabrication des aciers au nickel. On sait que, malgré le prix élevé du nickel, ce type d'acier (2 à 5 °/₀ de nickel) a été adopté pour la fabrication des plaques de blindage et des frettes de canon, en raison des grandes qualités de résistance qu'il offre. L'addition d'une certaine quantité d'aluminium dans la poche de coulée facilite, par sa dissolution même dans le bain, le mélange intime du fer et du nickel, qui ont naturellement peu d'affinité l'un pour l'autre. La proportion d'aluminium à ajouter est donc, dans ce cas, plus forte que pour un simple affinage de métal; en fait, elle ne doit jamais être inférieure à 6 kilogr. par tonne d'acier.

L'aluminium, outre qu'il permet d'obtenir des lingots compacts et totalement exempts de soufflures, possède, comme le silicium, la curieuse propriété de séparer, sous forme de graphite, une partie du carbone chimiquement combiné dans la fonte, en sorte que, grâce à son emploi, on obtient aisément des pièces se travaillant bien à chaud, et présentant, même dans leurs parties faibles, une résistance considérable. L'addition d'aluminium est donc tout spécialement à recommander dans la fonte de certaines pièces tellesque, cylindres de pompes, cylindres de machines à vapeur, etc., qui exigent un métal compact et homogène.

L'aluminium a encore trouvé son application dans l'affinage du cuivre. On s'était servi jusqu'ici, et on se sert encore, d'agents réducteurs très puissants, tels que le phosphore, le silicium, et le manganèse ; l'aluminium semble cependant distancer tous ces produits par son pouvoir désoxydant considérable. Il présente sur eux l'avantage d'être employé en proportion beaucoup moindre, et d'accroître fortement les propriétés de résistance du cuivre, sans diminuer sensiblement sa conductibilité électrique. Enfin, il est important de noter qu'un excès d'aluminium n'a aucune conséquence fâcheuse sur les qualités du produit final. Cet excès est d'ailleurs difficile à éviter, si l'on considère que l'addition d'aluminium est forcément basée sur la teneur du cuivre en oxydule ; or, cette teneur est absolument variable, et peut atteindre parfois 14 °/₀, ce qui représente 1,41 °/₀ d'oxygène à éliminer. Toutefois, c'est là une teneur exceptionnelle, et dans la plupart des cas, la quantité d'aluminium nécessaire à la désoxydation variera de 0,25 à 1 °/₀ du poids de cuivre soumis à l'affinage.

L'addition se fait un peu avant la coulée ; en raison de sa grande affinité pour le cuivre, l'aluminium se dissout presque instantanément dans le bain métallique.

Dans certains cas, il est très avantageux d'obtenir, par simple coulée, un cuivre aussi dense que possible; c'est le cas des cuivres dits *de haute conductibilité électrique,* que l'on emploie dans la construction des dynamos.

On sait, en effet, que la conductibilité du cuivre obtenu par simple fusion est beaucoup plus faible que celle du même cuivre laminé ou martelé. Or, si la conductibilité d'un cuivre fondu représente 33 °/₀ de la conductibilité du même cuivre laminé, elle pourra être élevée à 70 °/₀ de cette dernière, par une simple addition d'aluminium.

Ce que nous avons dit du cuivre s'applique encore au laiton qui, sous l'influence de l'aluminium, donne un métal se laissant tourner et marteler beaucoup plus facilement. Dans la refonte des vieux laitons, l'effet de l'aluminium se fait encore mieux sentir. On l'ajoute dans la proportion de 1 à 5 kilogr. par tonne de laiton, suivant la nature des impuretés que contient le bain métallique.

L'aluminium est encore employé dans la fusion du nickel, et il a remplacé pour cet usage le magnésium, qui remplit exactement les mêmes conditions, mais dont le prix est beaucoup trop élevé. Quelle proportion d'aluminium doit-on employer dans la fusion du nickel ? Sur ce point, les chiffres manquent totalement. Étant donné qu'on employait autrefois de 0,05 à 0,12 °/₀ de magnésium, et que 1 d'aluminium absorbe autant d'oxygène que 1,5 de magnésium, il semble naturel d'admettre que la proportion d'aluminium nécessaire doit être bien inférieure à celle du magnésium. Mais c'est là une simple supposition que les résultats d'expériences peuvent modifier.

Enfin, quelques métallurgistes américains ont essayé d'utiliser l'aluminium dans la galvanisation des tôles. La quantité d'aluminium ajoutée dans le bain de zinc ne dépasse pas 12 grammes par tonne de ce métal. Cette faible proportion suffit néanmoins à rendre plus parfaite l'adhérence des deux métaux, et à donner aux surfaces galvanisées un éclat tout spécial. Après 2 ou 3 heures d'immersion, le bain commence à s'épuiser ; il suffit alors, pour terminer l'opération, d'ajouter de nouveau 4 à 5 °/₀ d'aluminium par tonne de zinc. A la *Reduction Company* de Pittsbourg, on se sert d'un alliage zinc-aluminium contenant 2 °/₀ seulement d'aluminium; le complément est ajouté sous forme d'aluminium métallique jusqu'à concurrence de 125 grammes par tonne de zinc. Dans ces conditions, le zinc acquiert une fluidité beaucoup plus grande, et l'épaisseur du dépôt est accrue d'environ 20 °/₀.

Sur les alliages de fer et de nickel.

Par **M. H. Wedding**

(*Verhandlungen des Vereins für Beforderung des Gewerbfleisses*).

Dans une de ses séances, la *Société d'Encouragement à l'Industrie* a décidé d'entreprendre une étude complète des alliages du fer avec le nickel, l'aluminium et le chrome; dans ce but, elle a nommé une commission chargée de rédiger un programme de recherches sur les alliages de fer et de nickel.

Au début de ses travaux, la commission a résolu de préparer un mémoire détaillé où seraient exposées toutes les recherches des temps modernes sur le nickel et le ferro-nickel; c'est ce mémoire que M. Wedding, en sa qualité de président de la commission, s'est chargé d'elaborer.

La plupart des recherches anciennes ou récentes sur le nickel et le ferro-nickel ont déjà été exposées par l'auteur dans son traité de sidérurgie, (*Allgem. Eisenhüttenkunde*, Brunswick 1891) néanmoins, il lui a paru plus avantageux de les résumer sous une forme plus concise, en laissant de côté un certain nombre de travaux qui, bien qu'intéressants au point de vue scientifique, ne présentent plus à l'heure actuelle aucun intérêt technique; de ce nombre sont les recherches sur le fer météorique nickelifère, et sur les alliages de fer et de nickel, connus sous le nom de *neusilber*.

La cause première des divergences que l'on constate entre les recherches anciennes et modernes sur le nickel et le ferro-nickel, réside principalement dans l'impureté des nickels dont on s'est servi jusqu'à ces derniers temps; et, parmi ces impuretés, il faut placer en première ligne l'arsenic.

Propriétés comparées du fer et du nickel.

Le nickel appartient au groupe du fer. Ce groupe comprend: le manganèse, le fer, le nickel, et le cobalt. Souvent même, on le considère comme formé uniquement des trois derniers de ces métaux.

Ces quatre métaux ont à peu près les mêmes poids spécifiques, les mêmes poids, et les mêmes volumes atomiques. Ils sont d'un blanc grisâtre, et susceptibles d'un beau poli. Ils sont très réfractaires, et ne se volatilisent qu'à une température extrêmement élevée.

Les protoxydes sont des bases; leurs sulfates donnent avec les sulfates alcalins des sulfates doubles qui sont isomorphes des sulfates doubles correspondants de la série manganésienne.

Tous les métaux du groupe du fer présentent des combinaisons oxygénées intermédiaires entre le protoxyde et le sesquioxyde. Le fer et le manganèse donnent en outre des combinaisons oxygénées jouant le rôle d'acides; on connaît déjà les composés FeO^4H^2, MnO^4H^2, MnO^4H.

Poids spécifiques. — Les dernières déterminations ont donné les chiffres suivants :

Fer........... ..	7,84
Manganèse	7,90
Cobalt.	8,60
Nickel..........	8,90

Bien que, suivant les auteurs, le poids spécifique du fer oscille entre 7,60 et 7,84, et que celui du nickel varie entre 8, 3 et 9,0, il n'en reste pas moins vrai que le fer est le plus léger, et le nickel le plus lourd des métaux de cette série.

Poids atomiques :

Mn = 54,8 Fe = 55,88 Ni = 58,6 Co = 58,65

Volumes atomiques :

Mn = 6,90 Fe = 7,64 Ni = 6,60 Co = 6,74

Perles. — A la flamme de réduction, tous ces métaux donnent une perle grise. Au feu d'oxydation, les colorations sont les suivantes :

Avec le	Fer	bleu.
—	Manganèse	rouge jaunâtre.
—	Cobalt	rose.
—	Nickel	jaune verdâtre.

Points de fusion :

Nickel..	1450° C.
Cobalt........	1800°
Fer.........	1804°
Manganèse......... . .	1900°

En raison de l'imperfection des instruments de mesure, les diverses déterminations ont donné des chiffres différents pour ces points de fusion; mais, dans toutes ces déterminations, l'ordre de fusion est identique à celui que nous venons d'indiquer.

Chaleurs spécifiques :

Cobalt	0,107
Nickel	0,108 — 0,109
Fer	0,112 — 0,114
Manganèse	0,122

Propriétés magnétiques. — Le nickel, le cobalt et le fer sont attirables à l'aimant, et peuvent eux-mêmes s'aimanter.

Seul, le manganèse ne jouit pas de cette propriété.

Les propriétés magnétiques cessent :

Pour le	nickel, à la	température de	400° C.
—	fer	—	600°
—	cobalt	—	800°

Ductilité. — Le fer, le nickel et le cobalt sont des métaux ductiles. Le cobalt est plus cassant que les deux autres; le nickel l'est un peu plus que le fer.

Quant au manganèse, il est également cassant.

Résistance. — La résistance à la rupture est la plus forte avec le cobalt (108 kilogr. par m/m²) ; puis vient le nickel avec 80 kilogr. et le fer avec 62 kilogr. Aucun autre métal ne surpasse en résistance les métaux du groupe du fer.

Dureté. — L'échelle de dureté est la suivante : Manganèse, cobalt, nickel, fer.

Oxydabilité à l'air humide. — Le manganèse est le plus facilement oxydable ; puis viennent le fer, le nickel, et enfin le cobalt.

Chaleur de formation. — D'après Vogel et Rössing (*Elektrochemie*), les chaleurs de formation des chlorures à l'état dissous sont les suivantes :

Chlorure de manganèse	128000	cal.
— fer	99950	—
— cobalt	94820	—
— nickel	93700	—

Electrolyse :

1 gr. de $MnCl^2$	exige	2,7745	volts.
— $FeCl^2$	—	2,1665	—
— $CoCl^2$	—	2,0552	—
— $NiCl^2$	—	2,0310	—

Equivalents électrochimiques. — Les équivalents électrochimiques (en milligrammes par coulomb), sont les suivants :

Pour le	protoxyde	de manganèse	0,2853
—	—	fer	0,2909
—	—	cobalt	0,3050
—	—	nickel	0.3050

Propriétés spéciales au nickel.

Le poids spécifique du nickel varie suivant le mode de réduction que l'on a employé pour obtenir le métal. En opérant sur le nickel réduit par l'hydrogène, Rammelsberg a trouvé 9,118. Avec le nickel réduit par le charbon, Schröder a obtenu 8,9. Enfin, d'après Tupputi, la densité du nickel forgé serait 8,82.

Le nickel peut être chauffé à l'air sans oxydation appréciable, ce qui le différencie totalement du fer. La battiture de nickel est gris foncé, tandis que celle de fer est d'un bleu sombre.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dissolvent lentement le nickel ; l'acide nitrique moyennement concentré le dissout facilement.

Le nickel peut, comme le fer et le cobalt, devenir *passif* par immersion dans l'acide nitrique de densité 1,48.

Propriétés du nickel vis-à-vis des autres éléments.

Le nickel dissout le carbone, et la proportion de cet élément qui, pour le fer pur, n'atteint pas 5 0/0, peut dépasser 9 0/0 dans le nickel. Comme dans le fer, le carbone peut se présenter, soit à l'état amorphe, soit à l'état graphitique.

Gard a obtenu du nickel réduit contenant de 9,0 à 9,5 0/0 de carbone. Le nickel carburé (fonte de nickel) est analogue à la fonte de fer truitée. Il est plus fusible que le nickel pur, mais aussi plus cassant.

Pebal, en réduisant de l'oxyde de nickel au moyen de charbon de sucre, et en maintenant la charge pendant deux heures à la température du rouge blanc, a obtenu un métal qui, d'après lui, contenait :

	Carbone total	Graphite	Carbone amorphe
Par refroidissement lent :	1,26	0,98	0,29
— brusque :	1,39	0,78	0,61

Le nickel se soude et se forge d'autant plus difficilement, que sa teneur en carbone est plus élevée. A mesure que la proportion de carbone décroît, le nickel se laisse plus facilement souder au fer ;

d'autre part, l'agrégat pâteux formé par les surfaces soudantes se fige moins vite, et la soudure n'en est que plus résistante.

Le nickel absorbe également le silicium, et l'élimination du carbone dépend de la proportion de cet élément dans la fonte de nickel.

Le nickel s'unit au soufre dans les composés Ni^2S, NiS, Ni^3S^4, NiS^2, au sélénium dans le composé NiSe, avec le phosphore dans les composés Ni^3P^2, Ni^2P, Ni^5P^2, enfin avec l'arsenic dans les composés Ni^3As, Ni^3As^2, NiAs, et $NiAs^2$.

Le nickel peut s'unir à la fois au soufre et à l'arsenic dans le composé $NiS^2 NiAs^2$, ainsi qu'au silicium et à l'arsenic dans le composé $Ni^2Si^9As^4$.

Il s'unit encore à l'antimoine dans les composés NiSb et Ni^3Sb^2.

Le nickel se combine facilement avec le zinc, le cuivre, l'étain, le fer, le cobalt et l'aluminium, difficilement avec l'argent, le mercure et le plomb.

Préparation des alliages de fer et de nickel.

La fusion des minerais ferrugineux nickelifères donne une fonte nickelifère, que l'on peut transformer ultérieurement en métal forgeable. Mais, d'une part, les minerais purs ne contenant que du fer et du nickel, se trouvent localisés dans un petit nombre de districts miniers et, d'autre part, leur teneur en nickel est beaucoup trop variable pour qu'on puisse en extraire des produits métalliques de composition constante. Si l'on cherche à préparer des alliages nickelifères forgeables, on devra donc obtenir tout d'abord le nickel métallique à l'état pur, puis l'incorporer dans le fer forgeable à l'état fondu. La préparation des alliages de fer et de nickel devra donc se borner à l'emploi des fers et aciers fondus obtenus, soit au creuset, soit au convertisseur Bessemer, soit enfin au four Martin.

Nous avons vu que les métaux du groupe du fer sont volatilisables à très haute température; nous devons ajouter que le fer présente cette propriété à un degré plus élevé que le nickel. En martelant ensemble des plaques de fer et de nickel (Wedding, *Eisenhüttenkunde*, p. 345), Fleitmann a trouvé jusqu'à 5,31 0/0 de fer dans la limaille provenant de la partie externe de la plaque de nickel, tandis que le métal primitif n'en contenait que 0,9 0/0. L'analyse accusait une teneur en fer qui allait graduellement en descendant de la surface au centre; six analyses ont donné des résultats variant entre 5,31 et 0,89 0/0. D'autre part, la plaque de fer ne contenait pas trace de nickel.

Propriétés des alliages de nickel et de fer.

Les renseignements qui suivent sont empruntés au mémoire de James Riley, de Glasgow (*Journal of Iron and Steel Institute*, 1889).

Les alliages de fer et de nickel peuvent être obtenus dans tout bon four Siemens-Martin; leur préparation n'exige aucun soin special, et la durée de l'opération n'excède pas celle de l'opération Martin ordinaire. Le nickel qui est plus difficilement oxydable que le fer, passe en totalité dans l'acier fondu, et la scorie n'en contient pas de quantités appréciables.

L'acier au nickel se coule aisément et sans bouillonner; il est plus fluide que l'acier ordinaire, mais se solidifie plus rapidement; la surface des lingots est parfaitement lisse. Quant aux déchets obtenus par le travail, on peut les refondre sans inconvénient : dans ce cas, la perte en nickel est insignifiante.

Les lingots de ferro-nickel peuvent être recuits, exactement dans les mêmes conditions que les lingots d'acier de même carburation, mais exempts de nickel; toutefois, lorsque la proportion de nickel dépasse 25 0/0, le recuit doit être donné à plus basse température, et le travail à chaud exige quelques précautions spéciales.

Un bon acier, exempt d'éléments nuisibles, se laisse aussi bien marteler et laminer, quelle que soit la proportion de nickel qui entre dans sa composition.

Outre le nickel, le fer, et le carbone, ces alliages contiennent les éléments ordinaires de l'acier, c'est-à-dire du manganèse, du silicium, du soufre, et du phosphore. Il est donc assez difficile d'étudier comparativement leurs propriétés de résistance, l'influence de ces derniers éléments étant considérable, même lorsqu'ils se présentent en petites quantités.

Le tableau I de la page 669 résume l'ensemble des déterminations de résistance pour les principaux types d'aciers au nickel.

Nous pouvons faire sur ce tableau les remarques suivantes :

1° — La faible teneur en carbone du n° 6 (0,22 0/0), permet de le comparer avec l'acier doux ordinaire d'égale carburation. La résistance de cet acier, après recuit, est plus faible que celle du produit n° 6, mais sa ductilité est plus grande, et la contraction de la section au point de rupture est un peu plus considérable.

	ACIER A 4,7 0/0 DE NICKEL	ACIER EXEMPT DE NICKEL
Limite d'élasticité (par mm².)	44,00 kil.	25,19 kil.
Résistance à la rupture (par mm².)	63,93 »	47,24 »
Limite d'allongement (sur une barre de 203 mm. de longueur) . .	200 0/0	230 0/0
Contraction de la section au point de rupture	44,8 0/0	48 0/0

TABLEAU I. — ÉPREUVES DE RUPTURE

Numéros	COMPOSITION			FONDU				FONDU ET RECUIT				LAMINÉ					LAMINÉ ET RECUIT					REMARQUES
	Nickel	Carbone	Manganèse	Charge correspondant à la limite d'élasticité en kil. par m/m²	Module d'élasticité en kil. par m/m²	Allongement maximum pour une longueur initiale de 120 m/m	Contraction de la section au point de rupture	Charge correspondant à la limite d'élasticité en kil. par m/m²	Module d'élasticité en kil. par m/m²	Allongement maximum pour une longueur initiale de 102 m/m	Contraction de la section au point de rupture.	Charge correspondant à la limite d'élasticité en kil. par m/m²	Module d'élasticité en kil. par m/m²	Allongement maximum pour une longueur de 203 m/m	Allongement maximum pour une longueur de 120 m/m	Contraction de la section au point de rupture	Charge correspondant à la limite d'élasticité en kil. par m/m²	Module d'élasticité en kil. par m/m²	Allongement maximum pour une longueur de 203 m/m	Allongement maximum pour une longueur de 102 m/m	Contraction de la section au point de rupture.	
	0/0	0/0	0/0	kilog	kilog	0/0	0/0	kilog	kilog	0/0	0/0	kilog	kilog	0/0	0/0	0/0	kilog	kilog	0/0	0/0	0/0	
1	1,0	0,42	0,58	—	—	—	—	43,00	86,00	1,5	9,5	50,54	90,70	—	11,0	24,0	47,40	86,67	—	18,7	45,0	Cet acier est trop dur pour être utilisé dans la fabrication des canons de fusils. La trempe à l'eau bouillante en fait un bon métal pour outils.
2	2,0	0,90	0,50	—	—	—	—	—	—	—	9,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	3,0	0,35	0,57	31,17	54,96	2,0	5,6	37,79	54,96	2,5	—	49,44	80,31	—	20,3	37,0	44,09	76,37	—	20,3	42,0	
4	3,0	0,60	0,26	—	—	—	—	—	—	—	—	46,29	81.09	9,0	10,1	9,0	47,75	67,55	7.5	9,0	12,0	
5	4,0	0,85	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Même observation que pour le N° 2.
6	4,7	0,22	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	39,52	63,77	17,75	23,4	42,0	44,09	63,93	20,0	25.0	44,8	
7	5,0	0,30	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	47,24	73,06	10,0	12,5	22,5	44.09	67,08	15,0	17 5	18,5	
8	5,0	0.50	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	48,97	81,88	14,0	15,6	14,0	51,17	73.69	13,5	14,0	17,0	
9	10,0	0,50	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cet acier est trop dur pour être travaillé. Durci sous l'action d'un courant d'air froid, il donne un bon métal pour outils tranchants.
10	25,0	0,27	0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	60,15	80,93	10,5	11,7	—	20,07	72,12	29,0	30,0	28,6	
11	25,0	0,82	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—	35,64	74,95	43,5	47,6	60,0	23,77	66,29	40.0	45,3	43,6	
12	49,4	0,35	0,57	—	—	—	—	—	—	—	—	32,27	58,89	—	12,0	24,0	33,06	58,26	—	20,0	29,0	

Les résultats sont à peu près les mêmes avec le métal n° 3, qui ne contient que 3 0/0 de nickel.

2°. — Les métaux n^{os} 2 et 5 présentent une dureté remarquable, que l'on doit attribuer à la forte proportion de carbone en présence de nickel ; le n° 9, moins riche en carbone, représente néanmoins un métal extrêmement dur, grâce à sa teneur en nickel (10 0/0).

L'accroissement de dureté va jusqu'à l'alliage à 20 0/0 de nickel. Au-delà, la dureté décroît, à mesure que la proportion de nickel augmente ; dans ces conditions, l'élévation de la teneur en carbone peut n'avoir plus aucun effet durcissant, comme dans le métal n° 11, qui contient 0,82 0/0 de carbone, et 25 0/0 de nickel.

Dans tous les cas, à côté d'alliages difficiles ou même impossibles à travailler, nous trouvons une série de métaux susceptibles d'être forgés et laminés. La facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se laissent travailler dépend uniquement de leurs teneurs respectives en nickel et en carbone.

3°. — Les alliages à 25 0/0 de nickel montrent quelques propriétés spéciales. Dans les pièces recuites, la résistance à la rupture reste élevée, mais la limite d'élasticité s'abaisse très nettement vers celle des pièces non recuites. L'allongement pour le n° 11 est considérable ; la contraction de la section au point de rupture est faible pour le métal n° 10.

Riley a fait plusieurs expériences sur la résistance et la limite d'élasticité de l'alliage à 25 0/0 de nickel.

Une première série d'essais lui a donné :

Résistance à la rupture..........	150.64 kg	par m/m²
Limite d'élasticité..............	85,10 kg	
Allongement..................	9,37 %	pour une barre de 102 m/m.
Contraction de la section au point de rupture..................	49,20 %	

Deux autres pièces du même alliage ont donné :

Résistance à la rupture............	*a*	148,43 kg	par m/m²
	b	147,92 kg	
Limite d'élasticité................	*a*	81,97 kg	
	b	84,92 kg	

et d'autre part :

Allongement..........	*a*	7,8 %	pour une barre de 102 m/m
	b	8,2 %	
Contraction de la section au point de rupture..	*a*	52,4 %	
	b	50,0 %	

Le tableau II (page 671) donne l'ensemble des résultats obtenus dans les essais sur la torsion. Comme l'intérêt porte avant tout sur la comparaison des résultats entre eux, nous avons conservé les chiffres fournis par Riley ; ces chiffres se rapportent au système anglais de poids et mesures. La colonne « Remarques » indique les numéros des alliages soumis à l'essai : ces numéros se rapportent au Tableau I.

Pour un certain nombre d'échantillons, les expériences ont été faites sur les pièces après martelage, puis sur les mêmes pièces après recuit. Les métaux ont été rangés dans ce tableau d'après leur qualité, c'est-à-dire d'après le nombre de torsions qu'ils ont supportées, et d'après leur degré de résistance à la rupture.

Comme termes de comparaison, Riley a soumis aux mêmes essais trois aciers fondus au four Martin. Les expériences 7 et 8 ont porté sur le même acier Martin à l'état recuit et non recuit ; la résistance à la rupture est de 74 kilogr. 39 par m/m² pour le premier métal, et de 79 kilogr. 43 pour le second ; elle n'est que de 47 kilogr. 44 pour le n° 9, qui est un acier extra-doux (*mild steel*).

L'avantage des aciers au nickel ressort clairement de ces expériences sur la torsion, et il est confirmé par les résultats absolument concordants obtenus dans les essais sur la résistance à la rupture.

D'après Riley, le poids spécifique du nickel serait 8,86. Voici les chiffres qu'il a obtenus pour la densité de quelques ferro-nickels.

Ferro-nickel à 25 0/0 de nickel..........	8,089
— 10 —	7,866
— 5 —	7,846
L'acier martelé a pour densité moyenne	7,840

Tous les alliages contenant jusqu'à 50 0/0 de nickel sont susceptibles d'un beau poli ; leur surface est brillante, et leur teinte est d'autant plus claire, que la proportion de nickel est plus élevée.

Les recherches de Riley ont établi que les alliages riches en nickel sont inoxydables, et que les alliages pauvres s'oxydent plus difficilement que les aciers correspondants, mais exempts de nickels

En prenant pour type un acier exempt de nickel, et contenant 0,18 0/0 de carbone, les expériences de Riley montrent que cet acier s'oxyde 0,2 fois plus que l'acier à 5 0/0 de nickel, 0,5 fois plus que

Tableau II. — Épreuves de torsion

Nos	Nombre de torsions pour une longueur de 3 pouces (76,2 mm.)	Diamètre de la barre = 25,4mm. Longueur du levier = 0,3048m. Poids = 0,4536 kil. Limite d'élasticité	Résistance à la rupture	Conditions du métal essayé	Composition Ni	C	Mn	Remarques
1	1 7/8	857	1849	Martelé	1,0	0,42	0,58	N° 1 du tabl. I (non rec.)
2	2 1/8	677	1507	»	5,0	0,30	0,30	» 7 »
3	1 3/4	665	1729	»	3,0	0,35	0,57	» 3 »
4	1 7/8	621	1493	»	4,7	0,22	0,23	» 6 »
5	2 5/8	553	1554	»	50,0	0,35	—	—
6	3	510	1950	»	25,0	0,27	0,85	» 10 »
1A	1 7/8	697	1809	Recuit	1,0			N° 1 du tabl. I (recuit)
2A	2 3/8	653	1485	»	5,0			» 7 »
4A	2 5/8	652	1443	»	4,7			» 6 »
6A	5	360	2100	»	25,0			» 10 »
7	1 15/16	601	1689					Résist. —74,39k.prm/m²
8	1 9/16	601	1697					» 79,43 »
9	3 1/8	445	1229					» 47.44 »

l'acier à 1,6 0/0 de chrome et 0,40 0/0 de carbone, et 87 fois plus que l'acier à 25 0/0 de nickel. Ce même acier peut s'oxyder jusqu'à 116 fois plus que le ferro-nickel à 25 0/0.

Ces résultats ont été obtenus, en plongeant les échantillons dans le liquide oxydant d'Abel ; ils ont du reste été contrôlés, en immergeant les pièces à essayer dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Pour les alliages plus riches en nickel, on a abandonné des échantillons à l'air pendant plusieurs semaines, sans que leur cassure commence à se ternir.

Tous les alliages contenant jusqu'à 5 0/0 de nickel se laissent travailler facilement ; au delà de cette teneur, difficilement. Les alliages pauvres en nickel, après laminage et recuit, se laissent percer avec la plus grande facilité. Un écartement de 3,2 millimètres entre deux trous ne détermine aucune déchirure du métal.

L'alliage à 1 0/0 de nickel se coule assez bien ; mais cette propriété diminue à mesure que la teneur en nickel augmente.

Les alliages riches sont les seuls qui se damasquinent par martelage à chaud.

En ce qui concerne l'emploi des ferro-nickels, Riley estime que l'alliage à 25 0/0, en raison de son extrême dureté et de sa faible élasticité, peut être employé très avantageusement dans tous les travaux de gravure ; sa résistance à l'oxydation le recommande tout spécialement à ce genre d'emploi. Les mêmes qualités le rendent préférable à tout autre acier, pour la fabrication des tôles de chaudières, boîtes à feu de locomotives, torpilles, etc.

Parmi les alliages contenant de 5 à 25 0/0 de nickel, il s'en trouve un grand nombre qui sont particulièrement propres à la confection des outils. Néanmoins, les aciers contenant de 1 à 5 0/0 de nickel trouveraient encore un emploi avantageux dans certains genres de construction, notamment dans la construction navale (arbres de couche, pièces de machines, etc.). D'après Riley, l'emploi de ces aciers dans la construction du pont du Forth et de la tour Eiffel aurait permis de donner une plus grande légèreté à ces travaux d'art.

Remarques diverses sur les recherches de Riley.

La discussion du mémoire de Riley à l'*Iron and Steel Institute* a donné lieu à un certain nombre de remarques intéressantes.

Hall a donné les résultats de ses recherches sur les propriétés de l'acier au nickel. D'après lui, la proportion de 2 0/0 de nickel constitue une limite que l'on ne doit pas dépasser ; cet acier possède une résistance à la rupture de 152 kilog. 87 par m/m². Une pièce de canon essayée au moyen d'une charge de poudre absolument anormale, n'a présenté qu'une légère fêlure et un faible aplatissement des frettes.

D'autre part, White, représentant de l'amirauté britannique, a fait ressortir les difficultés que l'on éprouve à travailler les aciers à haute teneur en nickel ; le rivetage des tôles en particulier est extrêmement difficile à obtenir.

La question économique a surtout été étudiée par M. Ledebur (*Stahl und Eisen*. 1889, n° 10). D'après lui, l'emploi des aciers au nickel, recommandés spécialement par Riley pour les fers de construction (aciers à 4,7 0/0 de nickel), nécessiterait une dépense supplémentaire de 293 fr. 75 par tonne d'acier (en comptant le nickel à 6 fr. 25 le kilogramme). La tonne d'acier reviendrait donc à 446 fr. 25, au lieu de 162 fr. 50. En d'autres termes, chaque unité de nickel augmenterait de 40 0/0 le prix de re-

vient des matériaux de construction. Ledebur ne croit pas que ces chiffres soient en rapport avec le bénéfice que l'on retire des qualités du métal.

D'après Wedding, les aciers au nickel très faiblement carburés sont les seuls dont l'emploi présente quelque avantage. La proportion de carbone ne doit pas dépasser 0,5 0/0, et il est encore préférable de l'abaisser au-dessous de 0,3 0/0 ; dans le cas contraire, le métal devient d'un travail beaucoup trop difficile. Quant au nickel, sa limite inférieure semble devoir être 5 0/0. Au-dessous de cette proportion, le métal est trop extensible.

Il y a des cas où l'augmentation des frais de matière première devient une véritable économie ; c'est le cas des torpilles, où le prix du métal est insignifiant, par rapport à celui du travail de fabrication ; c'est encore le cas des plaques de blindage, puisqu'elles sont destinées à protéger des objets d'une valeur infiniment plus considérable.

Ferro-nickels américains et français.

Les aciéries de Homestead, à Pittsburgh, ont préparé au convertisseur Bessemer, des aciers contenant 3,16 0/0 de nickel (*Stahl und Eisen*, 1891). La coulée était de 5 tonnes ; les essais à la traction effectués sur le métal laminé en plaques de 19 m/m. ont donné les résultats suivants :

	I	II	
Limite d'élasticité	41,5	42,2	kilog. par m/m²
Résistance à la rupture	70,3	71,7	—
Allongement	15.5	18,5	0/0.
Contraction de la section au point de rupture.	29,5	26,5	—

En comparant ces chiffres aux résultats de Riley, on voit que le métal en question devait contenir moins de 0,26 0/0 de carbone.

On espère que ces blindages résisteront mieux à l'action destructive de l'eau de mer ; les mollusques et autres parasites semblent ne pas pouvoir s'y attacher.

Les blindages de fabrication française contiennent en général 3,32 0/0 de nickel. Le métal essayé aux usines de Montataire contenait :

Carbone	0,15 à 0,05 0/0.
Phosphore	0,02 à 0,05 —
Soufre	traces.
Manganèse	0,50 a 0,04 —
Nickel	25
Fer	74

Les essais sur la résistance à la traction ont donné les résultats suivants :

Nos	DESCRIPTION DES ACIERS	RÉSISTANCE A LA RUPTURE avant recuit kilog	RÉSISTANCE A LA RUPTURE après recuit kilog	ALLONGEMENT avant recuit °/o	ALLONGEMENT après recuit °/o
1	Métal coulé en barres cylindriques de 15 m/m de diamètre, amenées à 12 m/m	89	81	19	29,5
2	Métal coulé en barres prismatiques de 56×6 m/m amenées à 17×6 m/m	80,5	73,6	40	33
3	Métal coulé en barres cylindriques de 26 m/m de diamètre, amenées à 12 m/m	87,5	43,5		

En comparant les allongements du métal non recuit avec les allongements obtenus par Riley pour l'acier à 25 0/0 de nickel, on voit que le métal de Montataire est de beaucoup le plus extensible, grâce à sa faible carburation (0,15 à 0,05 0/0 de carbone) ; le ferro-nickel de Riley contenait 0,27 0/0 de cet élément.

Plaques de blindage.

Dans tous les pays où l'industrie du fer est suffisamment développée, on a fait des essais de blindages en acier au nickel ; dans la plupart des cas, ces essais ont donné pleine satisfaction.

Voici, d'après le *Stahl und Eisen* (1890, n° 11, p. 990), la description des expériences faites à Annapolis (Amérique) le 18 septembre 1890 :

Les plaques soumises à l'essai avaient 2m44 de longueur sur 1m83 de largeur, et 0m267 d'épaisseur. Elles étaient constituées de la façon suivante :

Plaque n° 1. — Blindage composé, formé de deux parties appliquées par laminage à chaud ; les deux tiers de l'épaisseur sont en fer soudé, très probablement obtenu par puddlage, le dernier tiers est en acier fondu dur de Cammel et Cie, de Sheffield, préparé d'après le brevet Wilson.

Plaque n° 2. — Blindage en acier fondu (0,33 0/0 de carbone), de Schneider et Cie, au Creusot.
Plaque n° 3. — Blindage en acier au nickel, contenant environ 4 0/0 de nickel.

Ces plaques, adossées à une forte pièce de bois de chêne, consolidée par des soutiens en fer très résistants, furent attaquées au canon de 152 m/m. Elles étaient placées à 8m54 de la bouche à feu et la longueur totale de la pièce était de 5m33. Pour une charge de poudre de 20 kilog. 07, la pression intérieure était de 2,360 kilog. par cm² et la vitesse initiale de 632m6 par seconde. Les projectiles, en acier fondu forgé, et munis d'une pointe en acier chromé, avaient une longueur de 430 m/m. et un poids de 45 kilog. 4.

Chaque plaque a reçu quatre coups ; chaque coup devait être tiré dans chacun des quatre angles de la plaque, et à 610 m/m. du bord extérieur.

Voici les résultats obtenus :

Plaque n° 1. — Le premier coup a déterminé des éclats nombreux ; le projectile a traversé la plaque, et a pénétré de 27 cm. dans le bois. Le métal était fortement étoilé. Au deuxième coup, le projectile a traversé la plaque, augmenté les déchirures du métal et disloqué l'armature d'acier fondu. Le troisième et le quatrième coup ont presque entièrement détruit le blindage.

Plaque n° 2. — Au premier coup, le projectile a pénétré de 355 mm. dans la plaque, sans provoquer de déchirure. Le deuxième projectile a attaqué le blindage, mais est ressorti aussitôt ; le troisième projectile s'est comporté à peu près de la même manière. Au quatrième coup, le projectile s'est brisé.

Plaque n° 3. — Au premier coup, le projectile a complètement perforé le blindage, mais s'est brisé. Le deuxième et le troisième projectiles ont pénétré dans la plaque, sans la traverser complètement. Au quatrième coup, la pointe seule du projectile a attaqué le métal, et le projectile s'est brisé. Aucun de ces quatre essais n'a provoqué la moindre déchirure.

Les expériences ont été reprises le 22 septembre. Les plaques furent placées à 9m15 d'une bouche à feu du calibre de 203 m/m. Le projectile pesait 93 kilog. 5, la charge de poudre était de 38 kilog. 6, et la vitesse initiale de 564 mètres par seconde. On a tiré un coup au centre de chaque plaque.

Pour la plaque n° 1 (Cammel), la couverture d'acier fondu a été littéralement réduite en lanières, et le projectile, après avoir traversé l'armature en acier puddlé et la pièce de bois de chêne, a encore pénétré de 4m50 dans la butte de terre située en arrière. Le blindage était complètement détruit.

Pour la plaque n° 2 (Creusot), le projectile est entré de 120 m/m. dans l'épaisseur du métal, mais il est ressorti en se brisant en trois morceaux. La partie perforée présentait une surface parfaitement lisse, mais quatre déchirures partaient de ce point pour aboutir aux quatre angles précédemment attaqués dans les premiers essais. Néanmoins, la plaque n'était pas disloquée.

Pour la plaque n° 3 (acier au nickel), le projectile a pénétré de 285 mm. dans le métal, sans provoquer la moindre déchirure. A une distance de 50 75 m/m. comptée à partir du bord du trou, le métal était parfaitement sain.

D'après une communication anglaise peu fondée du reste (*Stahl und Eisen*, 1891, n° 1, d'après l'*Iron and Coal Trade Review*), les blindages en acier au nickel ne durciraient pas sous l'action du froid, mais deviendraient plus cassants.

Fabrication des aciers au nickel.

Les alliages de fer et de nickel peuvent être obtenus au haut-fourneau, par la fusion des minerais contenant de l'oxyde de nickel ; mais la fonte de nickel ainsi préparée est impropre à l'obtention d'un métal peu carburé, et par conséquent forgeable.

Voici d'après Gautier (*Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, 1884, t. III, p. 953) l'analyse d'une fonte de nickel obtenue au haut-fourneau.

Carbone.......	1,5 à 2,0	0/0.
Silicium.......	2,0 à 3,0	—
Soufre	0,5 à 0,75	—
Fer...........	20,0 à 25,0	—
Nickel.	70,0 à 75,0	—

Les essais de trempe n'ont pas réussi : les petites quantités d'oxyde de nickel qui se forment, et restent à l'état dissous dans le métal, le rendent extrêmement cassant ; l'oxyde de nickel agit dans ce sens d'une façon beaucoup plus énergique que l'oxyde de fer en proportion égale.

A Iserlohn, Fleitmann a réussi à tremper des aciers au nickel, en leur incorporant une petite quantité de magnésium. Le même résultat a été obtenu par Lechesne en ajoutant de l'aluminium, et par Deville, en ajoutant, comme dans l'acier ordinaire, du manganèse sous forme de ferro-manganèse. Enfin, quelques industriels ont employé simultanément le manganèse et l'aluminium.

Aujourd'hui, les aciers au nickel se préparent directement au four Martin (Gautier, *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, 1884, t. III, p. 953). L'introduction du nickel dans le bain d'acier se fait sous forme de nickel pur ou sous forme de ferro-nickel (fonte de fer et de nickel). (Garnier, *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, t. III, p. 1555) donne la préférence à ce dernier. Déjà en 1877, il dit avoir obtenu aux hauts-fourneaux de Nouméa des ferro-nickels contenant 61 50 0 0 de nickel, et 2 0/0 de soufre. Le minerai dont il s'est servi contenait 10 0/0 de nickel. La principale difficulté consistait à réduire le soufre à des proportions minimes, condition essentielle pour obtenir un métal susceptible d'être trempé. Il semble donc beaucoup plus pratique de produire le nickel pur à la manière ordinaire, ou par voie électrolytique, et de l'introduire sous cette forme dans le bain d'acier.

Nous ne décrirons ici que deux brevets relatifs à la fabrication des aciers au nickel. On pourra leur comparer les brevets anglais suivants :

Nos d'ordre.	Année.
2573	1884
870	1885
7179	1885
3410	1888
16567	1888

1°. D'après Henri Schneider, du Creusot (*Brevet anglais*, N° 14150 *du 2 octobre* 1888), on étale une couche d'anthracite sur la sole du four Martin ; puis on place 30 parties de nickel, 36 parties d'acier fondu, 3 parties de charbon, et 2 parties de manganèse ; on recouvre d'une couche d'anthracite, et on fond le tout. En ajoutant au bain une quantité calculée de fer, on obtient un acier au nickel de composition déterminée.

2°. Suivant James Riley, de Glascow (*Brevet anglais*, N° 8492 *du* 22 *mai* 1891),on fond au creuset un mélange de fer et de ferro-nickel, ou de nickel pur. Puis on ajoute du ferro-manganèse, et enfin de l'aluminium. Si l'on opère au convertisseur Bessemer, on ajoute le ferro-manganèse après la décarburation, puis du nickel, puis encore du ferro-manganèse dans la poche de coulée. L'aluminium s'introduit, au moment de la coulée, dans le jet de métal fondu ou dans la lingotière même. Enfin, si l'on opère au four Martin, on ajoute au bain d'acier du ferro-manganèse, puis du nickel, puis encore du ferro-manganèse, et enfin de l'aluminium.

Pour 1000 parties d'acier, on met de 5 à 100 parties d'alliage nickelifère (contenant 10 p. 100 de nickel, 25 p. 100 de cuivre et 65 p. 100 de fer) et 6 parties d'aluminium.

D'après M. Wedding, le problème essentiel, aussi bien au creuset qu'au convertisseur, ou au four Martin, consiste à produire un acier de carburation bien définie,et calculée en vue d'obtenir un métal forgeable ; il reste alors à lui incorporer la proportion voulue de nickel et, dans ce but, M. Wedding recommande l'emploi du nickel métallique pur, aussi exempt que possible de soufre et d'arsenic. Le fer et le nickel sont, au point de vue électrique, des éléments trop voisins, pour pouvoir donner des alliages dans le sens chimique du mot ; ils ne donnent en réalité que des mélanges, et l'homogénéité de ces mélanges ne peut être obtenue que par l'adjonction d'un troisième métal. Voilà pourquoi l'addition d'aluminium semble indispensable. Quant au manganèse et au magnésium, des expériences en grand pourront seules déterminer le rôle et l'importance de ces éléments dans la désoxydation du bain métallique. Il se pourrait qu'on réussisse à obtenir un acier de carburation voulue, en le carburant directement d'après les procédés de la Cie Phœnix.

Propriétés magnétiques des alliages de fer et de nickel.

D'après Hopkinson (*Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 1891 p. 342), les alliages de fer et de nickel jouissent de propriétés magnétiques très remarquables. L'intensité d'aimantation atteint son maximum avec l'alliage à 1 p. 100 de nickel. En faisant varier la température, on peut du reste transformer un alliage magnétique en alliage non-magnétique, et réciproquement. Si, par exemple, on échauffe progressivement une barre d'acier à 4,7 p. 100 de nickel, placée dans un champ magnétique de 0,12 unités CGS d'intensité, le magnétisme induit augmente jusqu'à la température de 750° environ ; au delà de ce point, il décroît très rapidement. A 825° environ, le métal devient non-magnétique, et si on laisse tomber graduellement la température, le métal reste non-magnétique jusqu'à 675° ; à partir de ce point, il redevient magnétique, et son intensité d'aimentation augmente, à mesure que la température s'abaisse.

L'alliage le plus curieux est celui à 24,5 p. 100 de nickel. Si on le porte à la température de 570°, il devient non-magnetique, et reste tel, même si l'on abaisse la température ; cependant, on peut le rendre de nouveau magnétique, en le plongeant brusquement dans un mélage réfrigérant.

La conductibilité électrique se comporte d'une façon à peu près analogue.

Dans quelques alliages, Hopkinson a observé un dégagement ou une absorption de chaleur au point critique, c'est-à-dire au moment du passage de l'état magnétique à l'état non-magnétique, ou inversement.

Conclusions.

Malgré tout le zèle apporté dans ces dernières années dans l'étude des alliages de fer et de nickel, malgré même les résultats heureux que l'on a obtenus,et qui semblent justifier l'adoption des plaques de blindage en acier au nickel, les renseignements absolument dignes de foi nous font encore défaut. Les propriétés, sans doute excellentes, de certains alliages de nickel et de fer, ne sont-elles valables que pour un petit nombre d'essais considérés isolément, ou sont-elles valables d'une façon générale et absolue ? Nous ne savons rien de précis sur les proportions de nickel et de carbone auxquelles on doit s'arrêter pour obtenir un métal irréprochable, soit au point de vue de la ductilité, soit au point de vue de la résistance. Enfin, nous sommes encore moins fixés sur les conditions les plus favorables à la fusion, à la coulée et au travail des lingots.

Les recherches de Riley sont loin de nous donner satisfaction ; quant aux recherches antérieures, elles sont inutilisables.

Le programme de recherches élaboré par la *Société d'Encouragement* est destiné à combler cette lacune ; il s'impose comme une œuvre utile et nécessaire au développement de l'industrie métallurgique.

CUIRS — PEAUX — TANNERIE

Revue des progrès les plus récents dans la fabrication des cuirs

Par **M. Ch. Heinzerling.**

(*Chemiker Zeitung*, t. 15 p. 1901.)

a). — *Décoloration des solutions de tannins.*

MM. Gillard, P. Monnet et Cartier ont remarqué que l'enveloppe des grains de céréales, blé, orge, maïs, riz, etc., entièrement débarrassée de fécule, jouit de la propriété de fixer les matières colorantes des extraits de substances tannantes. Ils ont fondé sur cette observation un procédé de décoloration de ces extraits. Dans une cuve en bois, munie d'un agitateur et d'un serpentin permettant le chauffage direct à la vapeur, ils traitent l'extrait à décolorer, concentré à 3-5°Bé et chauffé au préalable à 80-100°, par 10 à 20 °/₀ du poids de l'extrait calculé à 20° Bé de son ou de drèche. L'opération dure environ 2 heures; après quoi, la liqueur est refroidie aussi rapidement que possible, filtrée et évaporée dans le vide. Les cuirs préparés avec les extraits ainsi décolorés sont de nuance très claire, et peuvent être teints en couleurs tendres.

Delvaux (brevet français n° 210204) obtient la décoloration des solutions de tannins, au moyen de la strontiane ou de ses sels, strontiane anhydre, hydrate de strontiane, carbonate, etc. La quantité de sel de strontiane à employer varie avec la nature, la concentration, et le degré d'impureté de l'extrait, ainsi qu'avec le degré de décoloration qu'on veut atteindre. Il est avantageux d'opérer à chaud. Après refroidissement et décantation, suivie au besoin d'une filtration, on ajoute à l'extrait une petite quantité d'acide sulfurique, pour salifier la strontiane qui peut être restée en dissolution. On décante ou filtre à nouveau, et on concentre dans le vide à 20-30°Bé. Le procédé serait, au dire de l'inventeur, applicable à des solutions relativement concentrées, 15 à 20°Bé.

D'après J. Landini (Brevet allemand n° 56304) on décolorerait facilement les extraits de substances tannantes, au moyen du nitrate de plomb.

A. Foelsing obtient le même résultat, en traitant les extraits ramenés à 4°Bé environ, par l'oxalate antimonio-potassique, ou par un autre sel d'antimoine. Ceux-ci précipitent les pigments, résines, substances mucilagineuses, etc. Un brevet postérieur du même auteur (brevet allemand n° 55114) indique le courant électrique comme agent de décoloration et d'épuration des solutions tanniques. Celles-ci sont additionnées de sel marin et d'acide oxalique dans les proportions :

Solution de tannin à 4°Bé	1.000 litres.
Acide oxalique	500 grammes.
Sel marin	2,000 —

Le courant circule entre des électrodes de charbon de cornues. Une partie des impuretés de la solution est détruite, le reste se dépose sous forme de composés complexes résineux.

Nous ne savons pas ce que valent ces divers procédés. Sans doute, leur valeur et leur efficacité dépendent beaucoup de la nature des substances tannantes traitées. Ils peuvent être utiles, dans le cas où il s'agit de produire des cuirs peu colorés, mais il est probable que la tannerie n'en tirera qu'un parti limité, car, suivant toutes les apparences, en insolubilisant ou détruisant les pigments et quelques résines, on entraîne en même temps du tannin, ou des substances que les peaux absorbent, comme l'acide tannique, et qui contribuent au *rendement* pratique de l'extrait.

b). — *Nouvelles substances tannantes.*

On trouve depuis peu dans le commerce sous le nom de Canaigre (*Rumex hymenosepalum*) une plante qui croît à l'état sauvage dans la province d'Arizona et au Nouveau Mexique. Kapf, qui l'a examinée, y a trouvé 40 °/₀ de substance tannante. Celle-ci se rapproche de l'acide cachoutannique et, comme ce dernier, est déplacée de ses solutions par l'acide sulfurique, et précipitée en flocons bruns, par le bichromate de potassium. Les réactions des deux tannins avec les sels de plomb, les sels ferriques, le chlorure d'étain, les alcalis, etc., offrent aussi des analogies frappantes. Cependant, ils ne se comportent pas de même à l'égard des sels ferreux. L'acide cachoutannique ne forme qu'à la longue, avec le sulfate ferreux, un précipité verdâtre, dû à la transformation en sel ferrique par l'oxygène de l'air; l'acide canaigre-tannique, au contraire, fournit instantanément, avec un sel ferreux, un précipité bleu gris foncé ressemblant à celui que donne le tannin type avec un sel ferrique.

Dans un article très documenté du *Gerber-Zeitung*, H. Kuntz passe en revue les différents matériaux tanniques de la flore chilienne. Le plus important est l'écorce d'un arbre de la famille des laurinées, le *lingue* ou *line* (Persea lingue; Nees), aussi abondant et riche en substance tannante que le Québracho Colorado de la Plata. Dans les provinces centrales du Chili,

on rencontre un arbre analogue, que les indigènes nomment aussi lingue, mais qu'on n'exploite pas, sans doute parce qu'il ne s'en rencontre que de rares sujets isolés. Vient ensuite l'écorce d'une espèce d'orme, dénommé *muermo*, qu'on emploie concurremment avec la première dans les grandes tanneries du nord du Chili. On se sert aussi de l'écorce du *Peumo* (*Crytocarya peumus*) qui ne fournit toutefois que des cuirs de médiocre qualité, auxquels elle communique, par surcroît, une odeur peu agréable.

L'écorce du lingue est très friable; on la broie dans des moulins analogues à nos moulins à café. L'écorce moulue contient en moyenne 31 à 36 °/₀ de substances solubles, dont 15 à 20 °/₀ sont fixées par la peau. On trouve encore au Chili l'algarobille, déjà bien connue sur les marchés d'Europe ; mais elle est trop peu abondante dans le pays pour faire l'objet d'une exportation.

c). — *Etudes sur le dégras.*

Il a été publié plusieurs Mémoires sur la composition et le mode d'action du dégras. Les auteurs sont loin de s'entendre à ce sujet. Dans une série d'articles. W. Eitner « *Gerb. Ztg.* 1890-91 » décrit la préparation et l'emploi du dégras et des dégras artificiels. Nous ne retiendrons ici que les idées de l'auteur sur le mode d'action de cet agent.

D'après lui, cette action ne se borne pas à graisser le cuir ; elle produit encore un complément de tannage, qui serait dû plus spécialement à l'un des constituants du dégras, et qui donne au cuir plus de moelleux, de souplesse, et de main. Le dégras des chamoiseurs contiendrait environ 20 °/₀, le dégras des mégissiers épuré, à peu près autant de cette substance spéciale, rapportée à la matière sèche. Beaucoup d'huiles de poisson contiennent une proportion de cette même substance pouvant aller jusqu'à 12 °/₀, mais qui, pour la plupart d'entre elles, oscille entre 2 et 6 °/₀. Les autres graisses ou huiles ne contiennent que des traces ou point du tout de ce corps, auquel les dégras ou huiles employés dans la pratique du tanneur ou du chamoiseur doivent leur efficacité comme agents donnant de la souplesse et de la main au cuir. Plus une huile en contient, et plus elle est active.

Simand a étudié la substance à laquelle Eitner attribue les propriétés tannantes du dégras, qu'il nomme dégragène (1).

W. Fahrion ne partage pas les idées d'Eitner sur le mécanisme du chamoisage, qu'il explique de la manière suivante : L'huile de poisson étant absorbée par les pores de la peau, se trouve à la surface dans un très grand état de division. Par absorption d'oxygène, les acides gras non saturés, l'acide oléïque y compris, passent à l'état d'acides hydroxylés qui, soit à l'état d'acides libres, soit sous forme d'éthers glycériques, offrent la propriété de se combiner à la fibre animale, pour donner ainsi le cuir ; cette combinaison ne serait possible qu'avec les acides hydroxylés à l'état naissant, car, lorsque ceux-ci existent tout formés, comme dans le dégras, par exemple, le chamoisage ne réussit pas.

A notre avis, Fahrion est dans le vrai, lorsqu'il affirme que durant l'opération du chamoisage, les acides gras non saturés s'oxydent ; mais cette réaction ne suffit pas pour expliquer le tannage et la production du dégras. Le tannage par chamoisage est accompagné d'une sorte de fermentation, d'une putréfaction en milieu oxydant. Les acides gras s'oxydent ; mais en même temps, la coriine et une fraction du tissu animal, se transforment, et leurs produits de décomposition se retrouvent en partie dans les graisses exprimées du cuir chamoisé, c'est-à-dire dans le dégras. Suivant toutes apparences, le dégragène est un produit de décomposition de la coriine et du tissu de la peau, engendré par la fermentation putride.

Parmi les produits de la putréfaction des tissus animaux et des substances albuminoïdes, nous connaissons :

1° La leucine, la tyrosine, l'acide glutamique, le glycocolle, et des substances analogues aux peptones;

2° Des acides gras volatils, acides butyrique, valérique, etc.;

3° L'ammoniaque et l'acide carbonique.

Dans une période ultérieure de la putréfaction apparaissent quelques substances de la série aromatique, du phénol, par exemple.

D'après la description que Simand donne de son dégragène, ses propriétés à l'égard des solvants, sa teneur en azote, il nous paraît assez vraisemblable que ce dégragène consiste essentiellement en leucine (acide amidocaproïque) avec de petites quantités de tyrosine, et peut-être encore d'autres acides amidés. On sait que ces composés se dissolvent, en raison de leur double fonction, dans les alcalis et dans les acides, et il n'est pas impossible que, dans le dégras, la leucine soit combinée à un acide gras. Dans les huiles de poisson, celles notamment qu'on extrait d'organes abandonnés à la putréfaction, ces mêmes produits de décomposition de l'albumine et des tissus animaux doivent se rencontrer. On s'explique ainsi qu'Eitner et

(1) Voir un extrait du travail de M. Simand, *Moniteur Scientifique*, 1892, p. 376.

Simand aient trouvé dans les huiles de foie de poisson, et plus abondamment dans les huiles brunes, une substance analogue au dégragène. Nous nous proposons, dans un prochain Mémoire, de traiter plus amplement cette question.

d). — *Substituts du dégras.*

On a proposé la glycérine pour graisser ou, suivant le terme du métier, pour nourrir le cuir. A cet effet, on l'émulsionne avec des corps gras ou avec du blanc d'œufs, en poudre très fine. Cette dernière substance peut être remplacée par une solution de dextrine. D'autres praticiens ajoutent un extrait de tannin d'écorce de chêne à la glycérine, et émulsionnent cette préparation avec de l'huile de poisson et du suif; ils obtiennent ainsi une sorte de dégras artificiel qui, paraît-il, donne d'assez bons résultats.

e). — *Divers procédés de tannage.*

Le tannage aux chromates, que j'ai le premier mis en application, parait prendre de l'extension aux Etats-Unis. On prépare là-bas de grandes quantités de cuir maroquiné, suivant un procédé très peu différent dans ses grandes lignes, de celui de Schultz.

Le procédé de tannage de Starck et Cᵉ consiste, d'après le brevet n° 59721, à saupoudrer la peau fraîche ou le cuir, avec du tannin pur, sec, et à frictionner à la main. En quelques heures, le tannin pénètre à l intérieur de la peau, tandis que l'eau vient perler à la surface, de telle sorte qu'à l'application suivante, le tannin sec se prend en bouillie. On renouvelle ces applications, jusqu'à ce que la quantité de tannin absorbée corresponde à peu près à la moitié du poids du cuir supposé sec. L'opération dure, pour les peaux de bœuf, de 8 à 10 jours, pour le veau, de 3 à 5 jours. Le procédé est applicable aux pelleteries.

Peut-on, dans un temps aussi court, obtenir des cuirs bien finis? Cela nous semble douteux. L'eau qui vient suinter à la surface de la peau, après la première application de tannin, est l'indice d'un retrait du tissu animal, et la contraction superficielle des pores doit rendre de plus en plus difficile la pénétration du tannin dans les couches profondes. On sait que dans la tannerie, on cherche précisément à éviter la trop rapide contraction du cuir, en opérant au début avec des solutions de tannin très étendues.

M. H. Churchill, de Rochester, a breveté en Amérique (brevet n° 459993) le procédé suivant :

Les peaux sont traitées d'abord par une émulsion d'huile grasse dans l'eau de savon, après quoi, on les soumet à l'action d'une solution de substance tannante, sumac ou cachou, aiguisée d'acide sulfurique, et additionnée de sel marin, de sel de Glauber, et d'alun. Il est difficile de se faire, d'après la description assez obscure de ce brevet, une idée des avantages que peut offrir ce procédé.

H. Bauer et G. Gyiketta (br. allemand n° 57964), en faisant agir l'acide borique sur les bisulfates alcalins fondus, obtiennent des sels d'un acide complexe, où le radical boryle (BoO) remplace un atome d'hydrogène de l'acide sulfurique.

$$SO^2 \langle {}^{OH}_{ONa} + BO(OH)^3 = 2\ H^2O + SO^2 \langle {}^{O(BoO)}_{O\ Na}$$

Les borosulfates jouiraient de propriétés antiseptiques assez marquées, et pourraient être utilisés pour le déchaulage des peaux et leur conservation. Il nous semble douteux que ces composés puissent détruire et dissoudre les savons calcaires formés par le chaulage.

Le procédé breveté par M. J. E. Pujos (br. allemand n° 57325) consiste à neutraliser par l'ammoniaque l'acide tannique des extraits de substances tannantes, à immerger les peaux dans les liqueurs neutres, et à déplacer ensuite le tannin par l'acide sulfurique. Ce n'est pas la première fois que l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux, ont été proposés pour activer le tannage ; leur action peut s'expliquer par la propriété qu'ils ont de gonfler le tissu animal.

S. Thorn (brevet anglais n° 10706) remplace entièrement les tannins par l'albumine. Après avoir traité les peaux par un bain de sel, d'alun et d'eau, il les sèche, puis il les traite par une émulsion d'huile dans l'eau albumineuse. Aucune de ces opérations n'est nouvelle; le sel et l'alun sont depuis longtemps employés en mégisserie, et les émulsions grasses albumineuses sont courantes, dans la fabrication des cuirs glacés.

D'après S. Sadlon, l'addition d'arsenic au tannage rendrait l'épilage plus facile, tout en empêchant les peaux de gonfler démesurément. Cette action serait due à la formation de sulfhydrate de sulfure de calcium (par double décomposition avec l'orpiment) et à l'action antiseptique de l'acide arsénieux. On ne s'explique pas pourquoi, dans ce cas, le sulfhydrate de calcium aurait une action favorable, alors que ce composé, employé directement, a toujours offert l'inconvénient de durcir les poils, et de les rendre cassants, si bien qu'à l'épilage mécanique, une partie des poils se brise, et que la racine ne peut en être arrachée qu'avec beaucoup de peine.

La teinture des cuirs en nuances jaunes ou brunes au moyen des diazo ou tétrazodérivés a été brevetée par Kalle et Cᵉ (brevet allemand n° 55837). Elle repose sur la formation de cou-

leurs azoïques par combinaison d'un de ces composés avec l'acide tannique, ou un acide analogue. (Voir le brevet dans le *Moniteur* de 1891, p. 652). Pour teindre en jaune un cuir passé au tan, on prépare une solution de :

Aniline	9 kilog. 300
Acide chlorhydrique concentré	24 —
Eau	100 à 1000 litres.

A cette solution refroidie, on ajoute en remuant :

Nitrite de sodium	7 kilog.
dissous dans eau	25 —

et l'on passe à la brosse cette liqueur sur le cuir préalablement humecté avec une solution à 5-10 °/₀ d'acétate de sodium.

L. Kopp a proposé, pour imperméabiliser les cuirs pour semelles, la préparation suivante : Il cuit à feu nu un mélange intime de :

Huile de lin	100 parties.
Borate de manganèse	1.5 —
Alun calciné	0.5 —

On badigeonne à plusieurs reprises les semelles, qu'on expose ensuite à l'air ; en dernier lieu, on les plonge pendant quelques heures dans une solution alcoolique préparée avec :

Gomme laque	1 kilog.
Sandaraque	0.250 grammes.
Mastic (résine)	0 060 —
Camphre	0.015 —
Résine de térébenthine	0.200 —
Alcool	3 à 5 litres.

On a souvent breveté en Angleterre des procédés analogues qui imperméabilisent, en effet, les cuirs, mais les rendent aussi cassants.

W. Eitner a étudié les altérations du cuir, sous l'influence des moisissures et des micro-organismes. Il recommande, pour éviter le développement des végétations sur les cuirs, d'ajouter des antiseptiques aux substances employées à leur graissage.

Les lanières pour battants de métiers à tisser sont presque exclusivement d'importation anglaise. Eitner donne une recette pour obtenir ces cuirs ; elle consiste à immerger les peaux chaulées, épilées et gonflées, dans un bain de vitriol vert, et à les tanner ensuite dans une décoction de matière tannante, de préférence de cachou et de terra japonica. Le cuir séché est graissé ensuite largement à la vaseline.

Pour transformer les résidus de tannerie en un engrais pulvérulent, A. Knorre (brevet allemand n° 57425) sèche les fonds de plamée dans une étuve, et les moud pour réduire en menus fragments les poils, les débris de peau et de muqueuse, et les mélanger intimement avec la chaux.

On a discuté beaucoup, dans les publications spéciales, sur l'emploi du fer pour la construction des extracteurs pour le tan. D'après les essais d'un fabricant, les premiers extraits obtenus dans un appareil en fer sont colorés en noir par du tannate de fer ; mais après 5 ou 6 opérations, l'extrait n'a plus de couleur anormale, et le bouillon, pas plus que le tan épuisé, ne contiennent du fer en quantité sensible. Les parois de l'extracteur, en effet, se recouvrent bientôt d'une couche de tannate de fer qui les protège contre une attaque ultérieure.

e). — *Tannage à l'électricité.*

L'accélération du tannage au moyen de l'électricité a fait l'objet de vives polémiques depuis que les détenteurs de divers brevets récents ont organisé une réclame considérable en faveur du tannage électrique. L'idée n'est pas nouvelle, puisqu'en 1849 déjà, Cross a fait breveter en Angleterre une fosse électrique, dont une paroi était garnie par une plaque de plomb, et la paroi opposée par une plaque de zinc, les deux plaques étant réunies extérieurement par un fil conducteur. Dix ans après, Ward reprenait la même idée, et brevetait l'emploi d'une batterie galvanique pour accélérer le tannage ; en peu d'heures, d'après l'inventeur, les peaux étaient tannées, sous l'action du courant.

En 1869 Rehn, toujours en Angleterre (brevets n^os^ 640 et 2057), indique aussi le courant électrique comme moyen de hâter le tannage ; quelques années plus tard, Méritens brevète un procédé tout à fait analogue à celui de Ward.

En France, Goulard, partant de l'idée, d'ailleurs erronée, que le tannage résulte d'une oxydation de la substance tannante, et sur la formation concomitante d'ammoniaque, emploie le courant, pour décomposer électrolytiquement l'eau du bain, oxyder le tannin au pôle positif, et former au pôle négatif des sels d'ammoniaque, aux dépens de la substance azotée. Dans un brevet allemand postérieur, le même auteur décrit un dispositif permettant de changer périodiquement le sens du courant.

Dans tous les procédés que nous venons de rappeler, on n'usait que de courants électriques faibles, sans agitation soit du liquide, soit des peaux en traitement.

Il y a quelques années, on a fondé de grandes espérances sur un nouveau procédé de Worms et Balé, qui se distingue des précédents, parce qu'en même temps qu'on soumet les peaux et le liquide où elles baignent à l'action d'un courant électrique, on les maintient en continuelle agitation. L'appareil consiste en un grand tambour d'environ 2m60 de diamètre, que l'on charge au tiers de son volume avec le bain de tannin et de l'essence de térébenthine (1); on y plonge les peaux, on ferme hermétiquement, et met le tambour en rotation, tandis qu'on y fait circuler entre des électrodes en cuivre disposées contre les parois intérieures, un courant d'environ 10 ampères.

Ce procédé, soutenu par une forte réclame, a été appliqué en grand dans plusieurs tanneries; mais il a été abandonné, d'après ce que m'ont dit quelques intéressés, parce que le cuir produit était crevassé et n'avait aucune fleur.

Nichelson et Palmer (brevet anglais n° 9776) ont décrit un procédé analogue; les peaux sont attachées dans le tambour tournant, à des supports reliés à l'électrode positive, de sorte que le courant circule principalement à travers les peaux.

Dans le procédé de Pieper, les peaux sont disposées dans le tambour tournant, de telle sorte que les traverses auxquelles ces peaux sont attachées prennent contact avec l'un des pôles d'une source électrique aussitôt, qu'en raison du mouvement de rotation, elles émergent du liquide qui les baigne, et qui ne remplit qu'une partie de l'appareil. Le procédé de Pieper n'est en réalité qu'une modification du procédé Worms-Balé, et ne diffère que par des points insignifiants de celui de Groth que nous allons décrire (2).

Dans ce procédé (brevets anglais nos 9776-1889), les peaux ne sont plus immergées librement dans le bain de tannin. Elles sont attachées à un châssis mobile. Voici d'ailleurs comment se pratique et fonctionne ce procédé, d'après Rideal et A. P. Trotter (*J. Soc. of chem. Ind.* avril 1891) dans les ateliers des « Grange Works », à Bermondsey :

Une cuve cylindrique porte en son milieu un axe vertical auquel est fixé un châssis où sont suspendues les peaux. Axe et châssis sont mis en rotation comme l'agitateur dans une chaudière à brasser. Au lieu d'un cylindre avec agitateur rotatif, on peut aussi employer une caisse carrée, où le châssis porteur des peaux circule par un mouvement de va-et-vient. Les électrodes sont fixées aux parois du récipient, et consistent en plaques de cuivre rouge. On tanne avec les matériaux habituels, en réglant l'intensité du courant d'après la nature des peaux et la richesse du bain en matière tannante. Les meilleurs résultats s'obtiendraient avec des courants de 1 1/2 à 4 ampères par pied carré.

Dans les essais de Rideal et Trotter, le courant employé était en moyenne de 1/2 ampère par pied carré (= 929 centimètres carrés) et la densité du courant dans la liqueur était d'environ 1/20e d'ampère par pied carré de la surface de coupe verticale au centre de l'appareil. Le bain, extrait de tan ou de Gambir, contenait au maximum 4 °/₀ d'acide tannique.

Les auteurs ont établi par des mesures directes, que la résistance des peaux est pratiquement égale à celle du liquide. Dans les conditions indiquées, le cuir est achevé en 8 à 10 jours, au lieu de 8 à 10 mois que demanderait le tannage sans le concours de l'électricité.

J. W. Abom et J. Landin ont proposé, pour éviter les décompositions électrolytiques produites par le courant continu, de faire usage de courants alternatifs à haute fréquence.

D'après le Dr Zerener, avec un courant de 25 ampères et 44 volts, alternant 6,000 fois par minute, on arrive, après 30 jours de 5 heures de travail électrique, à tanner à fond les peaux les plus épaisses. La force nécessaire est de 0,15 *e* par mètre cube de jusée, soit 2,1 *e* pour un bac traitant 60 peaux de bœuf.

Quel est l'avenir de ces procédés électriques de tannage? L'électricité a été appliquée un peu à tout dans ces dernières années, et elle semblait spécialement indiquée pour le tannage des peaux, qui est resté encore un des procédés industriels les plus longs.

On ne peut méconnaître que l'électricité hâte le tannage. Cela semble suffisamment prouvé par les essais de Rideal et Trotter; mais on peut douter que la qualité du cuir ainsi obtenu

---

(1) L'essence de térébenthine est citée dans le brevet anglais; il n'en est pas question dans le brevet allemand n° 45516

(2) Un procès intéressant s'est déroulé récemment devant les juges anglais entre les représentants à Londres de la maison française Worms et Balé et le sieur Groth qui, d'après les plaignants, avait installé dans ses ateliers le procédé de tannage électrique de Worms et Balé, également breveté en Angleterre. Le jugement a donné tort aux plaignants par les motifs : 1° Que le procédé de Worms et Balé tanne les peaux en 24 à 96 heures, alors que Groth opère en 2 à 4 semaines ; 2° Que Worms et Balé se servent d'un tambour essentiellement différent de l'appareil de Groth ; 3° Qu'indépendamment du bain de tannin, Worms et Balé font usage d'autres substances (essence de térébenthine) ce que ne fait pas Groth. Par suite, la méthode de ce dernier diffère notablement de celle des plaignants qui sont déboutés de leur demande ; bien plus, la validité de leur brevet anglais est très contestable.

soit équivalente à celle du cuir préparé par le vieux procédé, et l'on peut se demander d'ailleurs si les frais d'installation sont compensés par les avantages d'un tannage rapide. On connaît de longue date des méthodes de tannage, qui permettent de faire le cuir en un temps sensiblement plus court que par le procédé classique ; aucune, cependant, n'a pu s'y substituer, bien qu'en Amérique et en Angleterre surtout, les procédés rapides soient de plus en plus appréciés. Le tannage par des substances minérales, qui fournit le cuir à meilleur compte et en un temps très court, ne fait cependant que peu de progrès, l'apparence, le toucher, la main du cuir obtenu n'étant pas absolument ceux auxquels fabricants et consommateurs sont attachés par tradition.

Sur l'extraction des substances tannantes,

Par M. le Dr **V. Schrœder et A. Bartel.**

(*Dingler's Polyt. J.* 1894, p. 259.)

Les auteurs ont étudié les conditions dans lesquelles on arrive à extraire des matières tannantes les plus usitées le maximum de substance utile.

Leurs essais ont été conduits de la manière suivante : un poids de 10 à 30 grammes de la matière sèche, finement pulvérisée, a été extrait, pendant 2 heures dans un appareil à extraction, par 1 litre d'eau, à l'ébullition. Après filtrage et expression, on a procédé à une seconde extraction, en maintenant l'ébullition durant 48 heures, puis à une troisième extraction, également de 48 heures, chaque fois avec 1 litre d'eau.

Ils ont conclu de cette première série d'essais, qu'en employant une quantité suffisante d'eau, on arrive à enlever en peu d'heures à l'ébullition la plus grande partie des substances tannantes ; les extractions ultérieures n'enlèvent plus au résidu que des traces de tannin. Par une ébullition prolongée, les matières extractives primitivement insolubles deviennent solubles, et plus l'ébullition est prolongée, plus l'eau se charge de ces matières non tannantes. Dans la fabrication des extraits tannants, il convient donc de ne pas pousser l'extraction trop loin, car, bien qu'on extraie par une longue ébullition un peu plus de tannin, la qualité de l'extrait décroît au fur et à mesure qu'il s'y dissout des substances non tannantes. Si donc le rendement est un peu amélioré, la proportion du tannin par rapport aux matières extractives non-tannantes diminue. Il convient donc de s'arrêter à un juste milieu : on ne doit pas réduire trop la durée de l'extraction, de crainte de mal utiliser la substance tannante. On ne doit pas non plus la prolonger outre mesure, et employer trop d'eau, pour ne pas obtenir des extraits de mauvaise qualité, chargés de substances étrangères.

Ces conclusions ont été confirmées par une seconde série d'essais où la 1re extraction de 2 heures à l'ébullition avec 1 litre d'eau bouillante pour 7 à 20 grammes de substance tannante (1), a été suivie de deux extractions, également avec 1 litre d'eau, et de 2 heures de durée chacune.

En comparant les analyses des extraits de la première série (98 heures d'extraction en tout) avec celles des extraits de la seconde série (6 heures en tout), on constate que si l'on pose le total des substances non tannantes entrées en dissolution après 2 heures = 100, ce total est devenu :

	Après 6 heures.	Après 98 heures.
Pour l'écorce de chêne..............	109	243
— de pin...	112	228
Pour le valonea........	102	206
Pour le myrobolan..................	101	136
Pour le sumac.....................	103	165
Pour le québracho..................	103	268
Pour le bois de chêne..............	105	420

C'est-à-dire que pour la plupart des substances tannantes examinées, l'extrait s'est chargé par une ébullition très prolongée, de plus du double de substances extractives non tannantes, tandis que la quantité de tannin dissous est restée sensiblement la même. On peut donc considérer une ébullition de 6 heures comme suffisante dans tous les cas (lorsque les matériaux sont convenablement divisés), pour extraire pratiquement la substance utile, et obtenir des extraits peu chargés de substances extractives non tannantes.

---

(1) 7 grammes pour le Valonea, 10 grammes pour les Myrobolans, le Sumac et le Québracho, 20 grammes pour les écorces de chêne ou de pin.

Sur la cause de la fermentation acide des extraits de matières tannantes

Par M. le Dr F. Haenlein.

(*Dingler's Polyt. J.* 1894 — 291, p. 186.)

Les extraits de matières tannantes servant à la préparation du cuir éprouvent simultanément deux espèces de modifications : l'une porte sur le tannin dont la quantité diminue, au fur et à mesure de l'absorption de cette substance par les peaux immergées dans le bain ; l'autre, plutôt qualitative, résulte de la transformation des substances non tannantes, et conduit à la métamorphose finale de l'extrait tannique en une liqueur acide, la jusée.

Wladika nous a fait connaître un certain nombre des substances qui existent dans la jusée, et qu'on ne rencontre pas dans l'extrait frais de la matière tannante. Tels sont des acides organiques volatils, principalement l'acide acétique, et des acides organiques fixes, notamment l'acide lactique.

D'où proviennent ces acides ? Il est évident qu'ils résultent de la transformation des substances organiques *non tannantes*, et surtout du sucre ou d'autres hydrates de carbone, dont on constate la présence dans les extraits frais de matières tannantes, d'où ils disparaissent avec le temps, au fur et à mesure que la proportion des acides augmente.

Ce sont là des faits connus et, par analogie, on a depuis longtemps désigné sous le nom de fermentation l'ensemble des phénomènes que nous venons de rappeler, d'où résulte la transformation de l'extrait tannique en jusée ; désignation et manière de voir que justifient, d'une part, le fait que les produits finaux sont des composés chimiques plus simples, provenant apparemment du dédoublement des molécules organiques complexes que contient l'extrait frais, et secondement l'observation que les conditions les plus favorables au développement de l'acidité, sont aussi celles où les fermentations acides sont le plus actives.

L'auteur s'est proposé d'élucider le mécanisme de cette acidification, et d'isoler le ferment qui la cause.

Dans ce but, il a construit un appareil composé d'un matras, formant réservoir, où il place l'extrait tannique ; le col du matras est fermé par un bouchon de liège percé de deux trous ; par l'une des ouvertures pénètre un tube à entonnoir qui débouche près du fond du matras, tandis que l'autre ouverture livre passage à un tube de verre relié par un caoutchouc à une petite cloche graduée, disposée de telle sorte, que tous les gaz dégagés par le liquide en fermentation viennent se rendre dans cette cloche, exactement remplie au préalable d'eau, ou de l'extrait tannique soumis à l'expérience.

Un essai préalable a été fait dans l'appareil ainsi disposé avec 25 grammes d'écorce de pin finement broyée, et 600 c. c. d'eau environ. L'appareil a été abandonné à lui-même, à la température ordinaire. Au bout de 3 semaines, il s'était amassé dans la cloche graduée environ 50 c. c. d'un gaz dont la quantité n'augmentait plus que très lentement. Ce premier essai ayant établi que cette fermentation, à l'instar de beaucoup d'autres, dégage des produits gazeux, la formation du gaz donnait un moyen commode de suivre les progrès de la fermentation, et de connaître les conditions qui la favorisent ou la ralentissent.

Dans les essais suivants, l'auteur ne s'est plus servi d'une macération directe de l'écorce tannique dans l'eau, cause de complication dans la marche de l'expérience et dans la lecture des volumes gazeux, à cause des particules d'écorce plus légères qui s'élèvent jusque dans la cloche graduée, et obturent plus ou moins la communication avec le matras ; il a préparé d'avance les extraits qu'il a filtrés, et dont il a rempli son appareil.

Une première série d'expériences a eu pour but de déterminer les conditions de concentration de l'extrait, les plus favorables à la fermentation. On a chargé 5 appareils semblables à celui dont nous avons donné la description plus haut, avec des macérations faites à froid de 2-5-10-20 et 50 grammes d'écorce de pin très finement broyée dans 720 c. c. d'eau. Les résultats ont été les suivants :

QUANTITÉ DE GAZ DÉGAGÉE en centimètres cubes	QUANTITÉ D'ÉCORCE EMPLOYÉE				
	2 gr.	5 gr.	10 gr.	20 gr.	50 gr.
Après 7 jours	0.2	1	2	12	4.5
Après 15 jours	0.5	22.5	38.5	39	6
Après 21 jours	»	31	54	46	»

On voit que la fermentation est plus active entre certaines limites de concentration. Celle-ci, dans les conditions les plus favorables, est entre 10 et 20 grammes d'écorce pour 720 grammes d'eau, soit, en chiffres ronds, entre 13 et 27 grammes par litre. Dans les expériences suivantes, on a toujours opéré avec la concentration moyenne de 20 grammes d'écorce pour 1 litre d'eau.

Comme dans toute fermentation, la température exerce une influence marquée sur la rapidité du phénomène. Voici, comme exemple, les volumes de gaz dégagés journellement par une macération de 20 grammes d'écorce dans 1 litre. On a obtenu de 24 en 24 heures :

Au	1er jour	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	9e	10e	11e	12e
Cent. cub. de gaz dégagé :	0	0	8.7	37.9	20.2	21.0	8.1	2.7	1.2	0.9	0.4	0.1

Par des cultures sur gélatine, l'auteur a réussi à isoler un ferment qui a la propriété de faire fermenter les extraits tanniques d'écorce de pin préalablement stérilisés par l'ébullition. Ces extraits, lorsqu'ils ne sont pas ensemencés, restent pendant des mois parfaitement limpides, et ne dégagent pas trace de gaz. De l'ensemble de ces expériences, contrôlées avec toutes les précautions classiques que réclame l'étude d'une fermentation, il résulte que la décomposition des extraits aqueux d'écorce de pin avec production concomitante de gaz, est due à une bactérie spéciale à l'écorce de pin, et que, pour cette raison, l'auteur dénomme *Bacillus corticalis*.

Ce bacille, en culture pure sur gélatine, agar-agar, ou pomme de terre, se présente, sous le microscope, en très petits bâtonnets, dont la longueur dépasse rarement 2 fois le diamètre apparent, et varie de 0,7 à 1 micromillimètre. Ces bâtonnets sont en général isolés ou groupés par deux ou trois, au plus. Observé dans son milieu naturel, la macération d'écorce de pin, le bacille offre une apparence un peu différente : il est ici groupé en chapelets, qui souvent sont disposés en groupes parallèles formant comme un réseau. Toutefois ces chapelets n'ont pas grande consistance, et se résolvent sous la simple pression du verre couvre-objet, en individus isolés.

Un extrait d'écorce de pin, par macération à froid, est toujours un peu trouble et coloré en jaune ou brun rougeâtre ; mais après filtration, il est parfaitement limpide et transparent. Après quelques jours, lorsque la fermentation s'est déclarée, l'extrait se trouble un peu, et le trouble augmente, en même temps que le dégagement gazeux devient plus actif : vers la fin, ce trouble se rassemble au fond du récipient en un précipité très léger, qui, examiné au microscope, montre une culture pure du *Bacillus corticalis*.

Un extrait d'écorce de pin stérilisé par l'ébullition et filtré ne se trouble pas, ne fournit aucun dépôt ni dégagement gazeux ; si on ensemence cet extrait avec le bacille spécifique, la fermentation se déclare bientôt, avec formation d'un dépôt et dégagement de gaz.

Le *Bacillus corticalis* vit aussi bien dans des liqueurs aérées qu'à l'abri de l'air ; il est donc indifféremment aérobie ou anaréobie. Il supporte la dessiccation, sans déchet marqué d'énergie vitale. C'est entre 30 et 40°C. que son activité se manifeste avec le plus de vigueur. Il ne résiste pas à l'ébullition, même de courte durée, et une demi heure de pleine ébullition suffit pour stériliser absolument ses cultures. Il est remarquable, qu'exposé à la lumière, même en plein soleil, il ne perde rien de son activité, contrairement à ce qui arrive pour beaucoup de bactéries.

L'auteur a examiné l'influence exercée sur le processus vital du bacille des écorces de pin par les agents chimiques, et notamment par les acides, dont l'action était intéressante à connaître à un double point de vue : d'une part, en raison de ce que l'extrait d'écorce de pin possède dès l'abord une réaction acide à cause de l'acide tannique (ou gallique ?) qu'il contient ; ensuite, parce que cette acidité va sans cesse en croissant avec le temps.

Notre bacille est, à la vérité, moins sensible à l'action des acides que la plupart des autres bactéries ; cependant, il ne supporte pas une acidité prononcée au-delà de certaines limites. En ajoutant à un extrait d'écorces de pin une quantité d'acide acétique représentant 1/2 °/₀ d'acide $C^2H^4O^2$ libre, le bacille ne s'y développe pas, car, après trois semaines de séjour dans l'appareil gazovolumétrique que nous avons décrit, cet extrait n'a dégagé aucune bulle de gaz, alors que le même extrait non acidulé a fourni dans l'appareil de contrôle la quantité de gaz habituelle. Cette expérience nous explique pourquoi le dégagement gazeux et, conséquemment, la fermentation, procède bien plus lentement, et reste très incomplète avec des extraits trop concentrés.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le volume du gaz dégagé, moyen commode de suivre les progrès de la fermentation sans recourir à des dosages des produits solides ou liquides qui résultent de cette fermentation. Il était intéressant de connaître aussi : 1° la nature de ce gaz ; 2° la substance partie constituante de l'extrait d'écorce de pin à laquelle ce gaz doit son origine ; 3° enfin, ce que devient le reste de cette substance, et quels sont, en dehors du gaz, les produits de son dédoublement. On a constaté d'abord que le gaz produit est peu soluble dans l'eau, qu'il est combustible, et qu'il brûle avec une flamme pâle, peu éclairante.

L'analyse d'un échantillon a montré que ce gaz est formé pour 94.6 volumes d'hydrogène pur, et pour le reste, soit 5.4 volumes °/₀, d'acide carbonique. En raison de la solubilité du gaz carbonique dans l'eau, il était à présumer que la proportion de ce gaz dans le mélange varierait un peu d'une expérience à l'autre ; c'est en effet ce que l'on a reconnu ; la teneur en acide carbonique varie entre 8 et 13 volumes °/₀ dans la majorité des expériences. Cependant, la quantité d'acide carbonique dissoute par l'extrait tannique n'est pas assez considérable pour infirmer la conclusion tirée de l'analyse directe du gaz récolte ; on s'en est assuré par des expériences directes, en chauffant pendant longtemps au bain marie à 100° l'appareil complètement immergé, après cessation de la fermentation.

Les écarts observés d'une expérience à l'autre dans les proportions des deux gaz pourraient-ils résulter de ce qu'il n'y a pas de lien nécessaire entre leur formation ? Se produiraient-ils d'une manière indépendante par des actions ou des ferments distincts, aux dépens de substances différentes ? A l'encontre de cette manière de voir, nous ferons observer que les rapports entre les deux gaz sont, malgré tout, assez réguliers ; que toutes les causes qui activent ou ralentissent le dégagement d'hydrogène, agissent dans le même sens pour le gaz carbonique ; que la production concomitante d'hydrogène et d'acide carbonique a été observée dans quelques fermentations bien connues, comme, par exemple, la fermentation butyrique ; qu'enfin notre bacille, ensemencé à l'état de culture pure dans la solution de certains hydrates de carbone, produit le même mélange gazeux.

La seconde question, savoir la substance aux dépens de laquelle végète le ferment, et d'où il dégage les gaz, offre un réel intérêt pour la pratique de la tannerie.

Pour connaître la valeur d'un extrait tannique, on y détermine, d'habitude, la teneur en eau, la proportion de tannin, et celle des substances organiques non tannantes. Est-ce sur ces dernières, est-ce sur l'acide tannique que le bacille porte son activité ?

Nous savons par des expériences de Schrœder et Bartel, qu'un extrait tannique abandonné pendant 15 jours à la fermentation, et devenu fortement acide, n'a pas perdu de substance tannante en proportion appréciable. D'après cela, il est évident que ce n'est pas le tannin qui est atteint par le bacille de la fermentation acide. Néanmoins, l'auteur a tenu à mettre ce point hors de toute conteste par l'expérience directe. A cet effet, il a extrait 16 grammes d'écorce de pin par 800 cc. d'eau, et traité l'extrait à plusieurs reprises par la poudre de peau pulvérisée. La liqueur, qui ne contenait plus que des traces de tannin, a été ensemencée de bacille pur, et enfermée dans l'appareil gazovolumétrique. D'un autre côté, il a ensemencé de même une solution à 1 °/₀ d'acide tannique dans l'eau pure. Après 15 jours, le premier appareil contenait 20 cc. 5 de gaz, et après un mois 46 cc. Durant ce temps, l'appareil au tannin pur n'avait pas dégagé une seule bulle de gaz. Cette expérience n'admet qu'une interprétation : à savoir que les substances tannantes, le tannin, ne sont pas attaquées par le bacille, et que les substances décomposées par le ferment sont exclusivement non tannantes. Pour écarter toute objection due à la nature spéciale du tannin de l'écorce de pin, on a institué encore l'essai suivant.

On a extrait 40 grammes d'écorce de pin par 2 litres d'eau, et divisé le liquide filtré en deux portions. L'une d'elles a été analysée aussitôt ; l'autre a été abandonnée à la fermentation dans les conditions habituelles durant 8 jours et analysée ensuite, ayant fourni 34 c. c. 5 de gaz.

Voici les résultats obtenus :

100 CENTIMÈTRES CUBES DE L'EXTRAIT contenaient :	AVANT la fermentation	APRÈS la fermentation	DIFFÉRENCE
Substance organique tannante........	0.1655	0.1690	+ 0.0035
Substance organiques non-tannante	0.1670	0.1220	— 0.0450
Cendres de l'extrait..................	0 0125	0.0129	— 0.0005
EXTRAIT TOTAL..........	0.3450	0.3030	— 0.0420
Sucre contenu dans la matière organique non-tannante..........................	0.0412	0.0036	— 0.0376

La perte de substance dissoute a donc porté exclusivement sur les substances organiques non tannantes, et plus spécialement sur le sucre.

L'auteur s'est assuré que le *Bacillus corticalis* fait fermenter le sucre de canne, et d'autres hydrates de carbone analogues. Ayant semé une culture du bacille pur dans une solution à 2 °/₀ de sucre de raisin, il a obtenu une liqueur acide, et un gaz qui, à côté de traces d'azote provenant sans doute de la gélatine nutritive sur laquelle le ferment avait été cultivé, contenait un mélange de 87 volumes d'hydrogène et de 13 volumes d'acide carbonique.

Avec le sucre de lait, on obtient des résultats analogues; mais ici le gaz formé est plus riche en acide carbonique, 26 volumes pour 74 d'hydrogène. L'amidon n'est pas transformé par notre bacille.

Il restait à montrer par l'expérience directe que la transformation du sucre de l'extrait d'écorce de pins en acide, est connexe au dégagement gazeux, et que les deux phénomènes doivent être rapportés à une cause commune : le processus vital du bacille. Voici les résultats de deux expériences instituées dans le but proposé :

Expérience I

	QUANTITÉ de gaz dégagé	TENEUR DE 100 cc. D'EXTRAIT	
		en sucre	en acide (calculé en acide acétique)
Primitivement	»	0.0334	»
Après 7 jours	40 cc.	0.0060	0.0172
Après 23 jours	47 cc.	0.0023	0.0236

Expérience II

	QUANTITÉ de gaz dégagé	TENEUR DE 100 cc. D'EXTRAIT	
		en sucre	en acide (calculé en acide acétique)
Primitivement	»	0.0354	»
Après 8 jours	40 cc.	0.0087	0.0193
Après 21 jours	47 cc.	0.0051	0.0204

Bien que l'analyse ne fournisse pas, entre le volume de gaz dégagé et la disparition du sucre, de valeurs proportionnelles bien exactes, on ne peut cependant méconnaître le paralléllisme entre les trois phénomènes. On sait d'ailleurs depuis longtemps que le sucre diminue dans les extraits tanniques, au fur et à mesure que leur acidité s'accroît. Quant à la connexité du dégagement gazeux, et à la dépendance des trois phénomènes de la vie du bacille, elles ne peuvent faire aucun doute, puisque nos expériences ont montré que, lorsqu'il n'y a pas dégagement de gaz, il n'y a pas non plus formation d'acide, et que le gaz est dû à l'action spécifique du bacille.

En résumé, il ressort du travail que nous venons d'exposer :

1° — La formation de l'acide dans les bains de tannage à l'écorce de pin, est le résultat d'une fermentation ;

2° — Celle-ci est provoquée par une sorte de bactérie qu'on trouve dans l'écorce de pin et qu'on a nommée Bacillus corticalis ;

3° — La substance qui subit la fermentation est un sucre qui réduit la liqueur de Fehling ;

4° — Les produits de la fermentation sont, d'une part, un acide qui reste dissous dans le liquide ; et, d'autre part, un mélange de gaz hydrogène et d'acide carbonique où domine le premier ;

5° — La fermentation est arrêtée, lorsque la température de la liqueur tombe au dessous de 6 à 7° C. Elle est la plus active entre 30 et 40° C.;

6° — La lumière, loin de nuire au bacille, lui semble favorable, puisque la fermentation marche, et s'achève plus rapidement en plein soleil, que dans l'obscurité ;

7° — Le Bacillus corticalis fait fermenter divers sucres, notamment le sucre de canne, le sucre de raisin, et le sucre de lait, en dégageant un mélange de gaz composé d'un volume assez faible de gaz carbonique et d'hydrogène, et donnant naissance à un acide soluble dans l'eau, dont l'auteur n'a pas encore déterminé la nature.

D'autres substances tanniques que l'écorce de pin donnent des extraits aqueux, qui fermentent à la manière de ceux que nous venons d'étudier, et qui paraissent fournir des produits analogues. On observe, par exemple, la formation d'un gaz combustible à flamme peu éclairante, dans la fermentation des écorces de chêne, de mimosa et de sumac (mais pas avec le québracho, ni avec les myrobolans). Il est très probable que ces phénomènes sont dus à des causes analogues, ou peut-être à la même cause qui produit ceux que nous avons élucidés pour l'écorce de pin. L'auteur se propose de vérifier cette hypothèse, et d'étendre ses expériences aux matières tannantes les plus usuelles.

ALCOOL — VIN — BIÈRE — FERMENTATION

Sur le bouquet du whisky.

Influence des matières premières et des procédés de fabrication sur l'arome de ce spiritueux.

Par **M. J.-A. Nettleton.**

(*Transactions of the Institute of Brewing*, Avril 1894.)

Le titre seul de ce Mémoire indique suffisamment que mon intention n'est pas d'étudier ici les procédés purement artificiels, permettant de donner au whisky la coloration et le goût qui peuvent lui manquer naturellement. Toutefois, nous pouvons dire, en passant, que la plupart de ces procédés reposent : 1°, sur le magasinage du whisky en barils, après addition d'eau ; 2°, sur le traitement du whisky par certains produits chimiques destinés à lui donner du goût ; 3°, enfin sur le coupage du whisky, soit avec d'autres whiskys d'arome différent, soit avec des spiritueux ne possédant aucun arome spécial. Ces coupages sont extrêmement fréquents, et leur importance — au point de vue des produits qui en résultent — est considérable. Mais l'opération du coupage est absolument étrangère à la fabrication du whisky lui-même ; c'est pourquoi nous n'en parlerons pas.

Le sujet qui nous occupe en ce moment est un des plus difficiles et des plus délicats qui puisse exister, car, en matière de goût, l'imagination peut se donner libre carrière ; les préférences personnelles et la réclame font le reste. D'autre part, la concurrence et les rivalités particulières entre distillateurs nous ont mis en possession d'un nombre incalculable de définitions différentes du whisky : il est à peine besoin d'ajouter que pas une d'elles n'est acceptée d'une façon générale, même dans le commerce de ce spiritueux. Quant à la question de *pureté* du whisky, je ne sais vraiment à qui incombe la responsabilité des idées fausses qu'on ne cesse d'émettre snr ce sujet, à moins que les vrais coupables ne soient ceux-là mêmes qui ne boivent jamais de whisky. Je suis certain — et mon expérience personnelle s'est exercée sur tous les points du Royaume-Uni — que les philanthropes occuperaient leurs loisirs d'une façon beaucoup plus profitable à la société, en étudiant la question du lait,et celle des eaux de table, qu'en cherchant à réglementer la *qualité* du whisky, car c'est la quantité seule, et non la qualité de cette boisson, qui peut devenir un danger pour la santé publique. A ce point de vue, une des erreurs généralement acceptées consiste à croire que le whisky le plus pur et le plus parfumé est aussi celui qui renferme la plus forte proportion d'huile de fusel. En fait, pour le whisky, comme pour tous les spiritueux, c'est le goût du public qui juge en dernier ressort ; c'est lui qui, jusqu'ici, a le mieux maintenu les *constituants secondaires* du whisky à leur proportion normale, et on peut être certain qu'il en sera toujours ainsi à l'avenir. C'est là, j'en suis certain, un *criterium* beaucoup plus sûr que toutes les méthodes d'essais officielles, adoptées dans quelques pays, en Suisse par exemple. Le titrage des *constituants secondaires*, tel qu'il est pratiqué en Suisse, donnerait comme mauvais tous les whiskys d'alambic que l'on consomme en Grande-Bretagne, tandis qu'il donnerait comme excellents les whiskys préparés à l'analyseur de Coffey. On sait que la méthode de Röse, à laquelle je fais allusion, consiste à déterminer la quantité d'alcools supérieurs et d'éthers composés solubles dans le chloroforme.

On classe généralement les whiskys en trois catégories : whiskys de malt, whiskys de malt et grain, et whiskys de rectification. Ces distinctions vagues sont absolument insuffisantes pour le but que je me propose, et il est nécessaire de subdiviser la première catégorie en deux classes, non seulement à cause des variations que présente la qualité du malt, mais encore à cause des différentes méthodes de distillation qu'on lui applique. La classification que je propose ne concorde pas avec celle que le commerce adopte généralement ; elle est peut-être plus rationnelle. Nous avons donc :

1° Les whiskys d'alambic.

2° Les whiskys de rectification.

Les whiskys d'alambic comprennent :

1° Les whiskys de malt ou whiskys d'Ecosse (*scotch whisky*).

2° Les whiskys de malt et grain, ou whiskys d'Irlande (*irish whisky*).

Dans les whiskys de malt, on peut distinguer ceux du Highland et ceux du Lowland ; la principale différence entre ces deux types de spiritueux consiste surtout dans le mode de séchage du malt, et le nombre de distillations ou de rectifications que l'on fait subir au produit. Mais, outre ces deux classes de whiskys, il existe un nombre considérable de produits intermédiaires. Je citerai, par exemple, le whisky que l'on prépare au moyen de malt partiellement séché au feu de tourbe, et auquel on fait subir trois distillations au lieu de deux. Je citerai encore un whisky très apprécié, dans lequel la proportion des produits de troisième distilla-

tion est bien inférieure à celle des produits de seconde distillation. A l'extrême nord de l'Irlande, il existe deux grandes distilleries de malt, qui fabriquent des produits pouvant être classés parmi les scotch whiskys intermédiaires ; je ferai la même observation pour une autre distillerie très importante, située dans le nord du pays de Galles. Et cependant, deux de ces usines ont adopté le système de distillation triple du Lowland, tandis que la troisième n'emploie que la double distillation du Highland. D'autre part, les distillateurs de malt et grain en Irlande, ont adopté la triple distillation pour la majeure partie de leurs spiritueux.

J'arrive maintenant aux immenses usines de rectification que l'on rencontre sur tous les points de la Grande-Bretagne. Une douzaine au moins de ces usines s'occupent surtout de fabriquer de la levure. Leurs alcools n'en sont pas moins consommés par le public, puisqu'ils servent à couper la presque totalité des whiskys fabriqués en Écosse et en Irlande.

En étudiant les composés odorants contenus dans les whiskys d'alambics et les whiskys de rectification, Bell a montré (1) que les produits de rectification ne contenaient que de faibles quantités de ces substances. Cette absence de produits odorants coïncide précisément avec la faiblesse de l'arome qu'offrent toujours les produits de la seconde classe. La proportion d'alcools supérieurs n'y est que du quart ou du cinquième de celle que l'on trouve dans les whiskys d'alambic ; quant à la proportion d'éthers composés, elle est généralement moitié moindre. L'absence de furfurol est complète, et les acides libres ne s'y rencontrent que très rarement en quantité appréciable. D'ailleurs, les alcools supérieurs que l'on rencontre dans le whisky de rectification, sont en majeure partie constitués par de l'alcool propylique, c'est-à-dire par le produit le plus voisin de l'alcool ordinaire.

Il pourrait sembler inutile de discuter l'influence des matières premières, du maltage et de la fermentation sur l'arome des whiskys de rectification puisque, grâce à l'appareil de Coffey (2), cette rectification s'effectue dans des conditions presque parfaites. Toutefois, même avec les matières premières le plus généralement employées, il se produit toujours pendant la fermentation une quantité assez notable de composés aromatiques dont il ne passe, il est vrai, qu'une très faible proportion dans le collecteur, lorsque le moût est soumis à la distillation. Ces composés aromatiques se concentrent dans certaines parties de la colonne, et il serait facile, par une simple modification de l'appareil collecteur, d'en faire passer une quantité quelconque dans l'alcool final. J'ajouterai immédiatement que cette opération risquerait fort d'altérer les produits que l'on cherche à obtenir, et, en fait, on considère dans la pratique, comme nécessaire de séparer tous les produits volatils d'une façon aussi parfaite que possible. Que les constituants secondaires aient un point d'ébullition supérieur ou inférieur à celui de l'alcool lui-même, le système de condensation fractionnée les élimine très aisément. L'alcool quitte le plateau inférieur de la colonne à une concentration de 67 ou 68 °/₀ *over proof* (3) correspondant à une teneur de 93 °/₀ d'alcool absolu (en poids). La température moyenne de la chambre à alcool est légèrement inférieure à celle où se condense la vapeur d'alcool, tandis qu'immédiatement au-dessous du dernier plateau, la température est légèrement supérieure à ce point de condensation. Si ces limites n'étaient pas observées, il serait impossible qu'une simple distillation appliquée à une solution alcoolique faible, pût donner un liquide ne contenant que 7 °/₀ d'eau. Bien que la température de la chambre à alcool soit maintenue suffisamment basse pour condenser toutes les vapeurs alcooliques qui y pénètrent, elle est encore assez élevée, pour que les vapeurs à point de condensation plus bas la traversent sans s'y déposer. Le moût arrive dans la colonne à la température

(1) *The Committee on Bonded Spirits*, 1890-91.

(1) L'appareil de Coffey se compose de deux colonnes : l'analyseur et le rectificateur. La vapeur pénètre dans le compartiment inférieur de l'analyseur, le parcourt de bas en haut, et passe dans le compartiment inférieur du rectificateur qu'elle parcourt également de bas en haut. Lorsque l'appareil est suffisamment chaud, on procède à l'introduction du moût froid à travers le long tube en zig-zag qui traverse chaque compartiment du rectificateur. Le moût ainsi chauffé est déversé, à sa sortie du rectificateur, sur le premier plateau de l'analyseur. Chaque colonne est formée d'un grand nombre de compartiments superposés, et séparés les uns des autres par des feuilles de cuivre perforées. Chacun de ces plateaux porte un certain nombre de tubes présentant une saillie de 2 cent. 1/2 au-dessus de la plaque, et plongeant par la partie inférieure dans une calotte hémisphérique en cuivre. Dans ces conditions, le liquide ne peut s'écouler que par des tubes formant siphons, tandis que la vapeur seule s'élève en traversant la tôle perforée.

Les vinasses s'échappent par le fond de l'analyseur.

Les flegmes formés pendant la distillation sont déversés au sommet de l'analyseur par l'intermédiaire d'un réservoir communiquant avec le bas du rectificateur.

Le compartiment supérieur du rectificateur constitue la chambre à alcool. L'eau-de-vie s'écoule de la partie inférieure de cette chambre dans le serpentin.

(3) Le Proof Spirit est légalement défini de la façon suivante : A 51° Fahr., son poids est les $\frac{12}{13}$ de celui de l'eau à volume égal (D = 0,92307 à 51°F., ou D = 0,919 à 60°F = 15,56 centigr.). Un liquide alcoolique est dit à n °/₀ *over* ou *above proof* (au-dessus de l'épreuve), si 100 volumes de ce liquide donnent par dilution avec l'eau 100 + n volumes de *proof spirit*. Il est dit à n °/₀ *under* ou *below proof* (au-dessous de l'épreuve) si 100 volumes renferment 100 — n volumes de *proof spirit*.

de 80° Fahr., mais, dans sa descente rapide, le liquide est chauffé à 130° Fahr. avant même d'arriver sous le dernier plateau. L'alcool quitte ce plateau à la température uniforme de 148-150° Fahr., que l'on peut considérer comme la température moyenne de la chambre à alcool.

Si nous laissons de côté ces composés volatils dont quelques traces seulement se retrouvent dans les produits de rectification, nous voyons que le nombre des constituants secondaires dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'alcool éthylique est, en réalité, assez restreint. En prenant le point d'ébullition de l'alcool à 173° F., les autres alcools qui s'en rapprochent le plus sont : l'alcool iso-propylique (181° F.), l'alcool iso-butyrique (180° F.) et l'alcool propylique normal (207° F.). Nous avons encore l'éther acétique (171° F.), l'éther éthyl-butyrique (176° F.), deux aldéhydes butyriques bouillant respectivement à 142 et 160° F., et l'aldéhyde valérique (197° F.). La présence de l'une quelconque de ces substances dans l'eau-de-vie de rectification doit être considérée comme étant toujours possible, si l'on remarque combien il est difficile de séparer, même au laboratoire, deux liquides dont les points d'ébullition sont très voisins. Si l'eau-de-vie contient parfois des composés encore plus volatils, c'est que la tension de vapeur de ces composés n'est pas suffisante pour contrebalancer l'effet dissolvant des vapeurs plus lourdes. Enfin, la présence d'eau en petite quantité, est due à sa condensation partielle au contact du moût chaud dans la chambre inférieure de rectification, et au contact des huiles liquides qui descendent dans la même colonne.

En élevant la température moyenne de tout l'appareil, ou même simplement d'une partie de la chambre à alcool, on peut faire aisément passer les éthers et aldéhydes volatils, mélangés d'un peu d'alcool, au-dessus du rectificateur, ou même dans un compartiment spécial où on les recueille. De même, en abaissant la température moyenne, on peut assurer la condensation de ces produits volatils dans l'eau-de-vie elle-même et, de cette façon, tirer partie des propriétés aromatiques qui les caractérisent. Le problème se réduit donc à une simple question de réglage des valves qui commandent d'une part l'arrivée de la vapeur, et d'autre part l'introduction du moût fermenté.

En résumé, ce qui caractérise d'une façon toute spéciale la distillation des moûts fermentés dans l'appareil de Coffey, c'est l'élimination complète de tous les principes aromatiques, quelle que soit la proportion de ces substances dans le moût fermenté.

Passons maintenant aux whiskys d'alambic, et examinons d'abord ceux du Highland.

Ce qui caractérise avant tout la fabrication de ce spiritueux, c'est l'emploi d'une eau courante très pure, connue sous le nom d'eau de mousse (*moss water*). Cette eau possède une teinte légèrement brunâtre ; elle est très douce, et à peu près exempte d'impuretés organiques ou minérales. Le malt est généralement de qualité supérieure. Il est séché avec soin, et fortement aromatisé par les produits de combustion de la tourbe qu'on emploie à la dessiccation sur sole. Le moût est préparé comme dans les brasseries ordinaires, mais à une température initiale et finale plus basse. On opère en général deux distillations distinctes : la première, destinée à donner des flegmes ; la seconde, destinée à purifier ces flegmes, et à fournir un alcool fin. Les queues et les vinasses que l'on recueille dans cette seconde opération sont mises à part, et redistillées avec une nouvelle charge de flegmes. Les alambics sont chauffés à feu direct. En raison même du petit nombre de distillations, le produit final est de concentration assez faible. Il marque généralement 15° *over proof*. Les distillateurs du Highland ont pour eux l'avantage d'un climat assez froid et d'un air très pur. Même au point de vue du whisky, il n'est peut-être pas sans intérêt d'ajouter qu'ils vivent dans une des régions les plus pittoresques de la Grande-Bretagne, qu'ils le savent fort bien, et qu'ils ont une foi absolue dans la supériorité de leurs produits.

Le whisky du Highland est mis en barils à 11° *over proof*.

Les distillateurs du Lowland emploient une eau très analogue à celle du Highland. Le malt est préparé généralement au moyen d'orge germée du pays, à laquelle on ajoute une certaine proportion d'orge étrangère ; le tout est desséché à une chaleur modérée, ou même à basse température. Si l'on emploie parfois de la tourbe, c'est uniquement par économie. Le moût est préparé comme dans le Highland, mais la fermentation est menée plus rapidement, et sa durée n'excède pas 48 heures. Les alambics sont chauffés tantôt à feu direct, tantôt à la vapeur, souvent même par ces deux moyens à la fois. Contrairement à ce qui se passe dans le Highland, le moût subit trois distillations : 1° distillation pour flegmes ; 2° distillation des flegmes pour eau-de-vie faible ; 3° distillation de l'eau-de-vie faible pour arriver à des whiskys forts et à de nouvelles eaux-de-vie faibles. Les échappées et les queues de la seconde et de la troisième distillation sont coupées de flegmes ou d'eaux-de-vie faibles pour être redistillées. L'eau-de-vie fine est recueillie à 45-60° *over proof*, jamais au-dessous de 40°. Cette eau-de-vie est coupée d'eau, et mise en barils à 11° *over proof*.

La fabrication des whiskys intermédiaires (parmi lesquels se trouvent quelques-uns des types de whiskys le plus réputés), présente les caractéristiques suivantes : eau pure ; emploi d'un malt de qualité supérieure et dépourvu de toute odeur de tourbe. On recueille soit une

portion limitée des eaux-de-vie les plus fines de seconde distillation, soit une eau-de-vie fine de la distillation d'un mélange de flegmes et d'eaux-de-vie faibles.

Nous arrivons maintenant aux whiskys de malt et grain connus sous le nom d'*Irish whiskys*. Ici, la qualité de l'eau varie beaucoup suivant les localités. Dans les brûleries situées à la campagne, on emploie des eaux courantes : dans les villes, on se sert d'eau de puits, ou tout simplement d'eau de la ville. Mais il est impossible de déterminer aucune relation entre la qualité de l'eau employée,et celle du whisky obtenu, car on emploie souvent plusieurs sortes d'eaux différentes, pour le maltage aussi bien que pour le coupage du spiritueux. La matière première consiste en malt modérément séché — parfois de qualité très belle — mélangé à une forte proportion de grain grillé (généralement orge et avoine). L'opération du maltage diffère de celle que nous avons précédemment décrite, en ce que le grain est broyé au lieu d'être concassé ; la température initiale de l'opération est plus basse, et enfin le coulage du moût dans la cuve de fermentation est arrêté, lorsque cette cuve est mise en vidange. Bien que la vidange des cuves se fasse avec précaution, il est rare que le moût obtenu soit clair. Les grains sont épuisés de nouveau, et le moût de second jet est utilisé dans l'opération suivante. La densité du moût fermenté varie de 1,040 à 1,050.

Les alambics sont chauffés à feu direct. On fait trois distillations, comme dans les usines du Lowland,et l'eau-de-vie est recueillie à 45-50° *over proof*.On la magasine à 25° *over proof*.

Nous sommes maintenant en mesure d'étudier le problème des différents *bouquets* du whisky. Comme je l'ai déjà montré, il est absolument impossible de déterminer aucune relation entre les aromes distinctifs du whisky, et la qualité de l'eau employée dans le maltage ou la distillation, et cela parce que les effets de l'eau — qui peut-être sont très-réels — sont dissimulés par d'autres causes d'altération beaucoup plus évidentes. Quoiqu'il en soit, je pourrais citer un certain nombre de distilleries, dans lesquelles l'eau employée est pratiquement identique, alors que le bouquet des whiskys qu'elles fabriquent varie d'une usine à l'autre.

Dans le mouillage du whisky — opération qui précède toujours la mise en barils — il est essentiel de n'employer que des eaux extrêmement pures et très douces. Malgré tout ce qu'on a pu dire à ce sujet, je suis encore d'avis qu'on doit faire usage d'eau pure dans les opérations du maltage et de la fermentation. J'ai pu noter également qu'une eau saline, ou plutôt celle qui contient les chlorures alcalins ordinaires en quantité modérée, permet d'obtenir une meilleure fermentation ; l'alcoolisation du moût s'effectue d'une manière très satisfaisante, même lorsque les températures initiale et finale de l'opération sont abaissées de plusieurs degrés, et la proportion de levure réduite à la moitié de ce qu'elle est habituellement. Ces modifications, comme je le montrerai plus loin, ont un effet marqué sur les produits de la fermentation et, par conséquent, sur l'arome du whisky lui-même.

J'aimerais mieux n'avoir pas à parler ici des règles de propreté que l'on devrait toujours observer avec le plus grand soin dans les brasseries et les distilleries. Je reviendrai d'ailleurs sur ce sujet, à propos d'autres opérations que j'examinerai plus loin. Pour le moment, je me contenterai de dire que lorsqu'un whisky, jeune ou vieux, présente une odeur désagréable, il est rare que la simple inspection des appareils de séchage, brassage, ou distillation, n'indique pas immédiatement la vraie cause du mal. Par contre, lorsqu'un whisky est doué d'un arome agréable, on peut affirmer sans crainte que les appareils dans lesquels il a été fabriqué étaient constamment tenus dans un état de propreté parfaite.

Les matières premières qui servent au maltage, et l'opération même du maltage mériteraient une étude à part. Je signalerai en passant, pour les critiquer, l'emploi de blés avariés, moisis même,et insuffisamment broyés, la charge défectueuse des fours de séchage, et l'emploi de traitements identiques pour des espèces d'orges absolument différentes. Les fours eux-mêmes ont reçu peu à peu certains perfectionnements ; mais, dans la majorité des cas, il est facile de voir combien leur construction est défectueuse. Il arrive fréquemment que le mauvais goût du whisky — mauvais goût qui d'ailleurs s'atténue difficilement avec l'âge — est dû à un séchage irrégulier ou insuffisant des matières premières. Un malt suffisamment sec pourra présenter la même odeur défectueuse qu'un malt à 11 ou 12 °/₀ d'humidité, c'est-à-dire insuffisamment séché. Ces goûts défectueux, par contre, ne se présentent jamais dans les whiskys jeunes ou vieux, lorsque l'opération du maltage, et, en particulier, la dessiccation du grain, ont été conduites avec tout le soin nécessaire.

Un bon malt peut être parfois altéré par un système de magasinage défectueux ; c'est ce qui arrive, lorsqu'on l'abandonne en tas ou en sacs, dans un endroit exposé à l'air et à l'humidité, au lieu de l'enfermer dans des chambres parfaitement sèches. Les malts les mieux desséchés — les malts desséchés à la tourbe, par exemple — peuvent perdre totalement leur bonne odeur, par suite d'un magasinage en lieu humide. L'odeur agréable persiste, au contraire, d'une façon très curieuse, pour les malts magasinés en lieu sec. On retrouve cette odeur originale pendant le brassage, pendant la fermentation, et même pendant les distillations successives. Il va sans dire que tous les appareils bénéficient de cet arome.

Je passe à l'examen des whiskys de malt et grain, connus sous le nom d'*Irish whiskys*. Nous savons que le grain est séché au four ; mais ce séchage peut être évité, lorsque le grain est assez sec pour être broyé. La dessiccation, si elle est suffisamment prolongée, est sans doute d'un excellent effet dans les opérations ultérieures de brassage et de fermentation, puisqu'en éliminant l'humidité, elle diminue les chances de moisissure, et fournit par conséquent un produit plus sain. Le malt ainsi obtenu se prête mal au développement des bactéries étrangères ; c'est donc un sûr moyen d'éviter les fermentations secondaires. Il est à noter que les malts fortement séchés donnent un moût qui, à la fin de la distillation, est moins acide que les autres, tandis que l'alcool de première distillation est beaucoup plus pur. Quoiqu'il en soit, l'opération du séchage doit être considérée comme très avantageuse, puisque, d'une part, elle favorise la germination, et d'autre part diminue la dureté du grain, deux conditions essentielles pour obtenir une bonne saccharification. Le mauvais goût qui résulte de l'emploi de malts non séchés est encore bien plus apparent, lorsqu'il s'agit de malt mélangé de grain également non séché. Même lorsqu'il s'agit du maïs, l'opération du séchage est encore avantageuse pour les motifs que j'ai exposés précédemment. J'ajouterai, de plus, qu'elle semble modifier la nature des matières huileuses extractives contenues dans le maïs, si même elle n'a pas pour conséquence de diminuer leur proportion. D'ailleurs, que le maïs soit séché ou non, on peut dire que la proportion d'huile extractive varie avec chaque grain. Dans tous les cas, la majeure partie de cette huile reste dans les grains épuisés ; les analyses d'Allen et de Virtue l'ont prouvé suffisamment. Lorsqu'on emploie des maïs très riches, l'huile se rassemble en assez grande quantité à la surface du moût, mais sa présence n'offre aucun inconvénient. Cette huile est absolument dénuée d'odeur et de goût, et on ne prend même pas la peine de l'éliminer. Le produit distillé ne semble pas être aussi clair dans les premiers moments de l'opération ; mais il n'y a pas lieu de s'en inquiéter. La présence de stéarates et d'oléates dans les flegmes et dans l'huile de fusel, est probablement due à cette matière grasse qui est entraînée mécaniquement au sommet de l'analyseur, et se déverse dans le collecteur à flegmes.

Considérons maintenant les diverses opérations du brassage. Si ces opérations pouvaient être conduites comme elles le sont dans les brasseries proprement dites, c'est-à-dire en brassant plus chaud, en abaissant la température de fermentation, et en faisant bouillir le moût, on obtiendrait un produit de distillation beaucoup plus pur, en raison même de la production limitée de fermentations secondaires, mais ce serait au détriment du rendement et du bon goût de l'alcool. Il existe cependant quelques modifications que l'on pourrait introduire sans danger dans cette fabrication, en vue d'obtenir des whiskys plus fins.

Ainsi, en ce qui concerne la mise en vidange des cuves, il serait à désirer qu'on y employât un peu plus de temps et de soins, de façon à obtenir un moût plus clair et à diminuer ainsi l'importance des dépôts qui se forment toujours au fond des alambics. Dans bien des cas, la température finale du brassage pourrait être avantageusement élevée de plusieurs degrés, afin d'atténuer l'action des bactéries étrangères ; l'alcool obtenu dans ces conditions serait aussi abondant et beaucoup plus pur. Il est inutile de préconiser la stérilisation du moût par ébullition, puisque, dans ce cas, la production d'alcool serait réduite dans des proportions considérables, et que les autres moyens d'assurer la pureté du moût reposent, soit sur le chauffage de la moûture sèche, soit sur l'emploi d'antiseptiques, soit enfin sur un système de décoction partielle du malt. Dans ce dernier cas, le malt de qualité inférieure peut être brassé d'abord à la manière ordinaire ; mais la température de la cuve doit être élevée à 170-180° Fahr., puis abaissée à 140° F, et c'est à ce moment qu'on ajoute la moûture plus fine. Dans les distilleries où l'on fait usage de rectificateurs à plateaux, c'est ce système que l'on applique, mais en le modifiant de la manière suivante : le maïs, qui constitue principalement la matière première, est brassé à 200° F, puis refroidi à 140° F, et ajouté enfin au moût de malt froid. Malheureusement, la fermentation ultérieure, effectuée à haute température, suffit à annuler tous les bénéfices que l'on serait en droit d'attendre du traitement d'un moût absolument sain.

Viennent ensuite les opérations du refroidissement et de la fermentation. En ce qui concerne la première, on peut dire qu'elle a fait bien peu de progrès, même dans les brasseries ordinaires, en sorte que nous ne devons pas regarder de trop près ce qui se passe pour le moment dans nos simples distilleries. Le moût, dont la majeure partie n'atteint jamais la température de 150° Fahr, est refroidi très rapidement, au moyen de réfrigérants, à la température de 70-75° F. C'est généralement ce dernier chiffre qui représente la température finale. La température de fermentation s'élève parfois à 92-94° Fahr., et c'est là qu'il faut chercher la vraie cause des fermentations secondaires et des produits auxquels elles donnent naissance. La température est en général limitée à celle de la formation des « poisses, » de façon à rester « du bon côté, » ou, ce qui revient au même, de façon à obtenir un rendement maximum en produits vendables, car il n'y a pas un distillateur qui ne se flatte de pousser la distillation « jusqu'à l'eau pure. » Il va sans dire que cette température élevée pousse les fermentations bacté-

riennes à leur maximum d'activité. Si l'on joint à cela que le moût n'a pas été bouilli, on comprendra aisément pourquoi le whisky, obtenu dans de telles conditions, renferme une quantité très notable de composés aromatiques.

Ainsi, comme nous venons de le voir, on ne cherche nullement à régler les fermentations d'une façon pratique et raisonnée, ni à obtenir des produits de distillation doués d'un arome spécial. Ce que l'on cherche avant tout, c'est à pousser la fermentation jusqu'à épuisement complet du moût, et, puisqu'il s'agit ici des moûts non bouillis, fermentés à haute température et exposés (ou peu s'en faut) à toutes les contaminations de l'air atmosphérique, il semble parfaitement inutile de rechercher les effets probables que pourrait avoir sur le goût du whisky l'emploi de levures de qualités différentes.

La proportion d'acide libre atteint 0,4 °/₀ dans le moût préparé. On ne retrouve que $\frac{1}{40}$ ou $\frac{1}{50}$ de cette proportion dans les flegmes, la majeure partie du reste passant dans le moût épuisé. Encore, presque tous les acides contenus dans les flegmes se retrouvent-ils dans les vinasses, la température n'étant pas suffisamment élevée pour qu'ils passent une seconde fois à la distillation. Il est bon de noter encore, qu'à chaque distillation une grande partie de l'acide est employée à attaquer le cuivre de l'alambic et des serpentins. Les analyses de Bell montrent que les deux tiers de l'acide présent dans les alcools de première distillation sont constitués par de l'acide acétique, et que le reste est formé par des acides qui suivent immédiatement l'acide acétique dans la série grasse. Dans le produit final de la distillation, la proportion d'acide est extrêmement faible, et il est difficile d'admettre que ces traces de substances puissent avoir une influence quelconque sur l'arome du whisky.

Il n'en est plus de même, s'il s'agit des alcools supérieurs. Tous ces alcools passent en totalité dans l'eau-de-vie de première distillation ; les deux tiers environ se retrouvent dans l'eau-de-vie de seconde distillation, et si, à ce moment, on ne les recueille pas avec l'alcool fin, ils passent dans les flegmes et se représentent indéfinimeut à la distillation. Ces faits ont été complètement vérifiés par les analyses de Bell.

L'élimination partielle des alcools supérieurs pendant les distillations successives provient de ce qu'ils possèdent tous un point d'ébullition assez élevé : elle peut être accentuée d'ailleurs lorsqu'on règle avec soin la distillation principale. En ce qui concerne leurs propriétés aromatiques, il est douteux que la présence de ces alcools ait une influence avantageuse sur le produit final. Il est certain qu'ils lui donnent du goût. Ce goût est-il agréable ? C'est là une autre question. Quoiqu'il en soit, il est important de limiter la formation de ces alcools supérieurs pendant la fermentation. Le moyen le plus pratique consiste à abaisser la température de fermentation, à éviter le contact direct de l'air atmosphérique (on peut même filtrer cet air), à entretenir tous les appareils dans un état de propreté parfaite,et à faire usage de levures pures.

Il existe une autre classe de composés aromatiques qui prennent naissance pendant la fermentation, ce sont les éthers composés, ou tout simplement les éthers. On les trouve en plus grande proportion dans les produits de première distillation, que dans les produits ultérieurs. Jusqu'à un certain point, on peut attribuer cette diminution, à ce que les éthers dont le point d'ébullition est suffisamment élevé, restent dans les vinasses. Mais il y a tout lieu de croire que la plupart de ces éthers sont à point d'ébullition assez bas. Les analyses de Mohler, qui ont porté sur différents produits de fractionnement, montrent que les éthers sont présents en plus grande quantité dans les têtes de distillation, que dans les produits ultérieurs. Les analyses de Allen conduisent aux mêmes conclusions. Il est à noter également que les têtes de distillation offrent toujours un goût aromatique très prononcé, ce qui indique nettement la présence d'éthers. La formation de ces éthers, des alcools supérieurs, ainsi que des acides, est attribuée à l'action de certaines espèces particulières de bactéries, qui se trouvent toujours associées au ferment alcoolique dans la levure de bière.

L'opération même de la fermentation a toujours une action plus ou moins marquée sur l'arome du whisky. Pour obtenir une fermentation rapide, on emploie généralement de grandes quantités de levure ; la proportion varie de 1 livre à 1 livre 1/4 de levure pressée pour chaque tonneau de moût d'une densité moyenne ou même faible ; cette proportion représente une demi tonne de levure par cuve de 30,000 gallons. Quelque pure que soit cette levure, elle entraîne toujours avec elle l'odeur du moût de bière d'où elle a été extraite et, lorsqu'on l'emploie en si grande quantité, elle transmet inévitablement cette odeur au moût de distillerie. Comme l'eau-de-vie finale représente, en volume, la seizième partie seulement du moût fermenté, l'odeur de levure s'y trouve concentrée fortement. Il faut bien distinguer d'ailleurs ce goût de levure d'autres goûts désagréables que présentent certains whiskys jeunes ou vieux, et qui proviennent de causes absolument différentes.

Pour remédier à l'odeur provenant de la levure, je recommande de limiter autant que possible la formation des poisses pendant la fermentation ; l'expérience m'a montré qu'en opérant ainsi, et en abaissant la température de fermentation, l'épuisement du moût peut être

obtenu d'une façon aussi complète que par les autres méthodes. La quantité de levure à la fin de la fermentation est d'ailleurs pratiquement la même, quelle que soit la quantité de poisse formée. Il est également avantageux que le moût, avant de pénétrer dans l'alambic, soit aussi exempt que possible de levure en suspension, et de résidus de grains. Quelques-uns des whiskys irlandais les plus renommés sont obtenus par fermentation lente, c'est-à-dire en abaissant la température, et en ayant soin de clarifier le moût, après avoir laissé déposer la levure. Par un système d'écumage et de dépôt très simple, on peut donc à la fois obtenir un whisky absolument exempt d'odeur de levure, et maintenir les alambics et les serpentins dans un grand état de propreté. L'écumage peut sans doute conduire à une petite perte en alcool, mais le liquide peut être récupéré en totalité dans les presses à levure.

Je dirai quelques mots d'une méthode de clarification applicable aussi bien aux brûleries qu'aux usines de rectification. La clarification complète par simple dépôt naturel est une opération assez longue et, par cela même, elle favorise les fermentations acides. Je ne pense pas, d'autre part, qu'on ait jamais songé à filtrer le moût avant de l'envoyer à l'alambic. L'appareil de Leaker (1) donne néanmoins de bons résultats.

En résumé, quatre causes principales semblent influencer la quantité et la qualité des matières aromatiques contenues dans le whisky. J'ai déjà eu l'occasion d'énumérer ces causes dans mon traité sur la fabrication de l'alcool (2). Les voici : Qualité de l'extrait sec contenu dans le moût ; qualité de la levure employée ; température de la fermentation ; durée de la fermentation.

En ce qui concerne la qualité de l'extrait sec, qu'il s'agisse du moût de vin ou du moût tel qu'on le prépare dans les brasseries et les distilleries, il est certain que les principes odorants que contiennent, ces liquides, proviennent en majeure partie des matières premières mises en œuvre. Pour le moût de distillerie en particulier, on constate que les plus petites traces d'odeur présentes, soit dans le malt primitif, soit dans les eaux employées à sa dissolution, se retrouvent d'une façon très distincte dans l'extrait sec et, bien que ces premières odeurs se mélangent à d'autres pendant la fermentation, elles persistent encore dans le moût fermenté, quelle que soit la levure employée.

En ce qui concerne la levure elle-même, quelle que soit la nature de l'extrait au contact duquel elle se développe, chaque type de levure tend à donner naissance à des composés aromatiques différents. C'est là un fait reconnu, non seulement par les chimistes, mais encore par les brasseurs de bière et, en fait, par tout le monde, excepté par les distillateurs anglais.

La troisième cause se trouve, comme je l'ai dit, dans les limites de températures observées pendant la fermentation. Si l'emploi d'une température élevée a l'avantage d'activer la fermentation, et de la rendre plus complète, par contre, elle favorise d'une façon toute spéciale les fermentations étrangères et, par suite, la formation de composés aromatiques, tantôt agréables, tantôt désagréables. Quant à la durée excessive de la fermentation, surtout à haute température, elle a non seulement pour résultat de donner naissance à des produits odorants, mais encore d'augmenter l'acidité, et, par conséquent, de conduire à une perte notable en alcool.

Pendant la distillation qui suit immédiatement la fermentation, on cherche à éliminer les effets nuisibles dus à ces quatre causes, tout en conservant les produits aromatiques susceptibles de donner un bon goût à l'alcool. Dans l'appareil de Coffey, nous avons vu que la rectification est complète, c'est-à-dire que l'élimination de produits de bon goût et de mauvais goût se fait simultanément ; le produit final est donc de l'eau-de-vie pure. La distillation en alambic, par contre, ne remplit que partiellement ce but, et celà dans des conditions qui varient, on peut le dire, avec chaque distillerie.

Nous sommes donc conduits à examiner ce qui se passe pendant la distillation.

La plupart des distillateurs donnent encore la préférence à l'ancien système de chauffage des alambics à feu direct, et ils n'emploient la vapeur que comme auxiliaire, pour les alambics de grandes dimensions. Le mode de chauffage n'est pas sans action sur le goût final du whisky. Le chauffage à la vapeur évite, dans la plupart des cas, la formation de nouveaux composés aromatiques ; de plus, ce système de chauffage permet un contrôle plus précis sur

---

(1) Le filtre-laveur de Leaker est constitué par une série de plans légèrement inclinés et disposés en chicane. Le moût fermenté arrive sur le plateau supérieur. Ce plateau porte une série d'arêtes, parallèles et disposées perpendiculairement au sens du courant. Elles sont destinées à retenir les matières étrangères les plus lourdes telles que grains, cosses, etc.

Quant au second plateau, il porte une série de réseaux parallèles formés par des fils de chanvre. Toutes les matières en suspension dans le moût sont retenues par ces réseaux qu'il suffit de nettoyer à intervalles réguliers au moyen d'un simple jet d'eau.

Enfin le dernier plateau constitue le filtre proprement dit. Il est formé d'une simple pièce de flanelle au-dessous de laquelle on dispose un bac d'attente destiné à recevoir le moût filtré.

(2) Nettleton, *The Manufacture of Spirit.*

la marche de la distillation, et sur le fractionnement des produits condensés. Le chauffage à feu direct, au contraire, a pour inconvénient de cuire le moût, et de brûler partiellement les matières sédimentaires qui se déposent sur les parois de l'alambic. La présence de furfurol dans les whiskys d'alambic est attribuée à cette cause, ainsi qu'au séchage excessif du malt. Le fait que cet aldéhyde est plus abondant dans les whiskys d'Ecosse que dans ceux d'Irlande, provient de ce que, pour les premiers, la cuisson du malt s'effectue à plus haute température, et que le moût fermenté subit deux distillations au lieu de trois. L'odeur de brûlé se manifeste toujours plus fortement dans les vinasses d'alambic chauffé à feu direct, que dans celles d'alambic chauffé à la vapeur. Pour ma part, je crois qu'il serait avantageux de chauffer l'alambic à feu direct, pour la distillation du moût proprement dit, et de le chauffer par double-fond ou par serpentin, pour la rectification des flegmes.

Une autre source des principes odorants contenus dans le whisky, doit être recherchée dans la présence de levure et de matières huileuses qui s'accumulent dans le col de l'alambic, et à la surface des serpentins. La présence de ces substances augmente invariablement la proportion d'impuretés dans les têtes de distillation. Il va sans dire qu'elle diminue dans des proportions notables la puissance de réfrigération du serpentin. L'odeur communiquée ainsi au whisky est parfois très persistante. De plus, il arrive souvent que les matières huileuses subissent, au contact du cuivre, une cuisson partielle ; dans ce cas, le whisky offre très nettement l'odeur de graisse brûlée.

Le volume des flegmes de première distillation représente un quart environ du volume du moût primitif. Ces flegmes sont donc quatre fois plus riches en alcool, leur volume et leur concentration variant d'ailleurs avec la teneur en alcool du moût épuisé. Le point d'ébullition final n'est supérieur que de quelques degrés à celui de l'eau. Dans la seconde distillation, les points initial et final d'ébullition sont, au contraire, inférieurs à celui de l'eau. Néanmoins, même dans un whisky nouveau, rectifié avec soin à 40°-50° *over proof*, on trouve encore jusqu'à 70 *grains* d'huile de fusel par gallon. Une des impuretés du whisky, l'alcool iso-amylique, bout à une température supérieure de 56° Fahr. à celle de l'eau. Sa présence est expliquée par ce fait qu'il se trouve en très petite quantité à l'état dissous, et que le mélange ainsi formé suit la loi relative aux points d'ébullition des mélanges. Comme la quantité des dissolvants — alcool et eau — est considérable par rapport à celle de l'alcool iso-amylique, le point d'ébullition du mélange n'est que de quelques degrés à peine supérieur à celui de l'eau. Il serait absolument impossible de séparer les alcools supérieurs par un réglage thermométrique même très soigné. Il est bien préférable d'effectuer cette élimination par des fractionnements successifs ; mais les distillateurs de la Grande-Bretagne ne semblent pas l'avoir encore compris. Quant à l'alambic de rectification, on n'a même pas cherché à lui appliquer les perfectionnements dont sa construction a été l'objet depuis bon nombre d'années.

Des tentatives ont été faites — même dans la pratique industrielle — pour agir chimiquement sur les vapeurs d'alcools lourds, pendant la distillation, et altérer ainsi leur nature. Au nombre de ces essais, je citerai l'injection d'oxygène dans la vapeur d'alcool.

On a cherché également à laver ces mêmes vapeurs dans des huiles lourdes susceptibles de dissoudre les hydrocarbures. J'ai moi-même imaginé un procédé permettant d'éliminer, ou tout au moins de modifier les impuretés contenues dans les flegmes ; mais mon étude n'est pas suffisamment avancée pour que j'en puisse donner déjà les résultats.

Dans les flegmes, nous avons, sous une forme plus concentrée, tous les constituants volatils du moût primitif. Même sur ce produit de première distillation, on peut préjuger du goût que présentera le whisky une fois terminé. Au début de la seconde distillation, il passe une première fraction à la température de 185° Fahr. Cette fraction est toujours huileuse et notablement acide. Lorsqu'on opère une troisième distillation, on ne recueille comme eau-de-vie, que la première partie du fractionnement. J'ignore si quelqu'un a jamais cherché à déterminer le véritable caractère des *têtes* de distillation, c'est-à-dire des produits à point d'ébullition peu élevé ; mais j'incline à croire que c'est dans cette catégorie de produits qu'il faut rechercher l'origine du goût que présente chaque whisky en particulier. Quoiqu'il en soit, c'est dans cette portion du fractionnement, que l'on retrouve avec le plus de netteté l'odeur primitive du malt. De plus, on peut aisément développer dans cette même portion du fractionnement, l'odeur de fruit dont la cause est due, comme on le sait, à la présence d'éthers de la série grasse. Les principaux éthers dont on a reconnu jusqu'ici l'existence dans le whisky, sont les éthers acétiques correspondant aux alcools éthylique, propylique et iso-propylique. Un échantillon de flegmes, traité par le chloroforme, se clarifie instantanément par suite de la dissolution de ces substances. Comme, de plus, ces substances se décomposent aisément à la longue, il est naturel d'admettre qu'elles constituent bien les vraies sources de l'arome particulier que l'on apprécie dans les vieux whiskys.

Dans la méthode de distillation du Highland, il y a plus de chances pour que l'eau-de-vie finale contienne une assez forte proportion de têtes et de queues, puisque le réfrigérant est

branché sur le collecteur à eau-de-vie pendant une période plus longue. Les analyses de Bell et d'Allen ont d'ailleurs montré que le whisky de malt contient toujours une proportion d'éthers plus forte que les whiskys de malt et de grain.

L'eau-de-vie qui est recueillie au collecteur devrait toujours être filtrée. Il suffit d'examiner ce que les toiles de filtrage retiennent après cette opération, pour se rendre compte de la quantité de matières grasses et de substances minérales que le whisky peut entraîner avec lui.

J'arrive maintenant à la maturation du whisky, et à ses effets sur l'arome de ce produit. Bell a montré par de nombreuses analyses que, même après plusieurs années de bouteille ou de tonneau, la proportion d'alcools supérieurs et d'éthers ne change pas sensiblement. Seule, la proportion de furfurol diminue. Enfin, pour les whiskys en barils, l'acidité augmente. Je dois dire d'ailleurs que la plupart des idées acceptées par le public, en ce qui concerne le vieillissement du whisky en baril, sont incorrectes ou tout au moins exagérées. Ce qui est vrai, c'est que le degré alcoolique diminue en même temps que le volume du liquide. Au bout de trois à quatre ans, la perte en alcool peut atteindre quatre ou cinq degrés pour les grands fûts, et plus encore pour les petits. Le volume diminuant, et la plupart des constituants secondaires étant plus fixés que l'alcool lui-même, il devrait s'en suivre une augmentation dans la proportion de ces substances étrangères. C'est du moins ce que les analyses de Bell semblent avoir prouvé ; mais celles d'Allen (si tant est qu'elles soient comparables à celles de Bell) montrent au contraire que la proportion d'alcools supérieurs diminue constamment ; il est vrai qu'Allen a calculé ses alcools supérieurs en alcool amylique. Et maintenant, comment expliquer les changements de goût qui se produisent dans le whisky, au cours de sa maturation, c'est-à-dire la disparition de cette saveur âcre qui fait place à un arome plus fin et plus agréable au palais ?

Dans un Mémoire présenté à la *Society of Chemical Industry* en 1891, Allen donne les résultats de quelques-unes de ses expériences sur le « grog » de baril à whisky. Allen désigne sous ce nom la partie liquide absorbée par le bois des tonneaux, et que l'on peut récupérer par épuisement à l'eau bouillante. Grâce à ces expériences et aux observations que j'ai faites moi-même sur le même sujet, j'espère pouvoir établir que la maturation — aussi bien en baril qu'en bouteille — est marquée par deux phénomènes distincts qui sont : 1°, la formation de nouvelles substances aromatiques ; 2°, la disparition des matières huileuses, par précipitation et absorption ultérieure.

Nous savons tous qu'un whisky, tel qu'il sort du collecteur — c'est-à-dire à un degré alcoolique assez élevé — est toujours parfaitement limpide. D'autre part, lorsqu'on vient à couper ce whisky avec de l'eau — même distillée — avant de le mettre en baril, le liquide prend une teinte opaline d'autant plus prononcée, que la dilution est elle-même plus grande. Du reste, cette teinte opaline disparaît assez rapidement ; on peut aisément s'en rendre compte, en opérant le coupage dans un récipient en verre bien transparent que l'on examine de nouveau au bout de quelques jours. Les flegmes et les eaux-de-vie de moyenne distillation se clarifient absolument de la même manière, mais on remarque toujours dans ce cas une pellicule huileuse qui recouvre le verre intérieurement. Cette pellicule adhère fortement aux parois, et il faut agiter violemment le liquide pour l'en détacher. Si, au lieu d'un récipient en verre, on fait usage d'un récipient en matière poreuse comme le bois, il est tout naturel que le dépôt soit plus abondant et surtout plus persistant ; étant donné que la température moyenne de l'année n'excède pas 48° F. Or, nous savons déjà que les alcools supérieurs et les éthers sont tous moins solubles dans l'alcool faible que dans l'alcool fort, et qu'ils sont moins solubles à basse qu'à haute température ; il doit donc nécessairement se former un dépôt de plus en plus abondant à mesure que le degré alcoolique du whisky s'abaisse. Allen a donné à ce phénomène le nom d'*absorption sélective*. En analysant la substance qui imprègne le bois des tonneaux, il a trouvé qu'elle contient jusqu'à 11 °/₀ d'alcools supérieurs, alors que l'eau-de-vie, telle qu'elle était sortie du collecteur, n'en contenait que 0,75 °/₀.

Le coupage du whisky avant sa mise en baril semble donc être une opération des plus importantes au point de vue de la maturation, puisqu'il détermine la précipitation et l'absorption ultérieure de certaines substances, dont l'action sur l'arome du whisky ne fait pas de doute. Il est même probable que si le whisky était mis en baril sans coupage préalable, il ne changerait pas de composition — au moins d'une façon appréciable. On conçoit enfin que la forme et les dimensions du baril puissent avoir une influence sur la maturation du whisky, puisque la surface d'absorption par unité de volume du liquide pourra sensiblement varier suivant les cas.

Outre la disparition de ces substances aromatiques, nous avons vu que la maturation était accompagnée d'un second phénomène, à savoir la formation de nouvelles substances plus ou moins odorantes. On admet généralement que ces substances sont des éthers ; mais jusqu'ici, les analyses les plus minutieuses n'ont pu donner de résultat affirmatif.

Les moisissures qui se rencontrent toujours en petites quantités dans les tonneaux

ayant contenu du vin, peuvent également favoriser la production de certains éthers aromatiques. Enfin, il faudrait tenir compte de l'action réciproque des alcools, des acides, et des éthers les uns sur les autres. Bell a montré que les deux tiers de l'acide combiné aux alcools dans les éthers composés, étaient constitués par de l'acide acétique, et que, de plus, les alcools ainsi combinés n'appartiennent pas aux séries supérieures, mais à la série éthylique. Ces analyses ne suffisent peut-être pas à montrer que la proportion d'éthers croît ou décroît pendant la maturation ; toujours est-il qu'elles indiquent comme possible la formation de nouveaux éthers provenant de la décomposition des premiers. On sait en effet que les éthers composés sont des corps peu stables, et qu'ils sont susceptibles de se décomposer par simple dilution avec l'eau, surtout en présence d'alcalis ou de sels alcalins. Les composés volatils que l'on trouve invariablement dans les têtes de distillation, et qui se condensent lorsque la température ne dépasse pas 190-195° F., peuvent parfois se décomposer à une température inférieure (100° F.) en donnant naissance à des produits dont l'odeur de fruit est caractéristique. Il est donc naturel de supposer que cette même décomposition peut se produire, plus lentement, il est vrai, à la température ordinaire.

Quant au goût désagréable que présentent certains whiskys, et que la maturation même atténue difficilement, j'en ai déjà donné les causes au début de ce Mémoire.

Je rappellerai, en terminant, le goût de bois très caractérisé que l'on perçoit, non seulement dans les whiskys, mais encore dans les vins et les brandys. Ce goût spécial se développe généralement dans les eaux-de-vie de faible degré alcoolique, dont on a prolongé la maturation d'une façon excessive.

Le Tannin du Houblon

Par **M. Hayduck**.

(*W. fur Br.*, 1894, p. 409.)

Préparation et propriétés. — On a employé le procédé donné par Etti (*Liebigs Ann.* 1876, vol. 180), qui, a coté du tannin de formule $C^{25}H^{24}O^{13}$, a trouvé un anhydride du tannin, le phlobaphène $C^{50}O^{25}H^{46}$, provenant de 2 molécules de tannin, avec élimination d'une molécule d'eau.

On épuise le houblon à plusieurs reprises par de l'éther et de l'alcool à 99 0/0, dans lesquels le tannin est presque insoluble. Ces traitements sont poursuivis, tant que l'éther, puis l'alcool, se colorent.

On épuise ensuite avec de l'alcool à 70 0/0. Le liquide filtré est soumis à la précipitation fractionnée par une solution alcoolique d'acétate de plomb ; ceci a pour but de séparer le tannin et le phlobaphène.

Le précipité d'abord brun (phlobaphène) devient de plus en plus jaune (tannin), mais on ne peut faire une séparation complète. On lave les précipités plombiques à l'eau, et on les traite par H^2S.

Le liquide filtré ne contient que des traces de tannin ; la plus grande partie de ce corps et le phlobaphène, restent avec le sulfure de plomb. On traite donc le précipité par l'alcool à 70 0/0 ; le liquide alcoolique est évaporé à sec, le résidu repris par l'éther acétique, qui dissout le tannin surtout ; mais la séparation n'est pas pratique. On réitère le traitement à l'éther acétique d'abord froid, puis bouillant, jusqu'à ce que le liquide ne donne plus de réaction avec le chlorure de fer.

Le tannin obtenu par évaporation de l'éther acétique est un peu glutineux à cause d'une petite quantité de résine restée avec lui. On élimine cette résine par l'éther.

Le tannin de houblon ainsi préparé est une poudre amorphe, brun clair, insoluble dans l'éther anhydre, mais très soluble, dans l'eau l'alcool faible, et l'éther acétique.

La solution aqueuse se colore fortement en vert par le chlorure de fer, sans précipitation ; elle précipite l'albumine, et la peau la retient.

Le tannin est très peu stable : en évaporant une solution au bain-marie, le résidu n'est plus intégralement soluble, une partie du tannin s'étant changée en phlobaphène.

La simple ébullition produit déjà un commencement de transformation, mais celle-ci est très accélérée par les alcalis. Le carbonate de soude colore en brun foncé une solution de tannin, et en évaporant celle-ci, on ne trouve plus que du phlobaphène.

Le même changement a lieu en chauffant le tannin sec à 140°.

Le phlobaphène est une matière brun foncé dont une partie est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool étendu. La solution aqueuse a un goût désagréable ; le perchlorure de fer y produit un précipité vert pâle ; le phlobaphène précipite l'albumine, et il est retenu par la peau.

Une grande partie du phlobaphène était insoluble dans l'alcool faible, mais soluble dans les alcalis ; comme on a extrait cette portion du houblon, c'est qu'il s'est produit dans le cours de la préparation des modifications de la matière existant dans le houblon.

Ce phlobaphène insoluble n'a aucune valeur pratique, puisqu'il n'est pas capable de précipiter l'albumine, et que le moût de bière ne le dissout pas. (1).

Dosage du tannin dans le houblon et la bière. — La plupart des auteurs conseillent la méthode de Lœwenthal ; celle-ci a été rejetée par Ott, parce que, d'après Etti, la peau retenait seulement le phlobaphène, et non le tannin. Les expériences citées plus haut prouvent que le tannin est aussi fixé. On peut donc recommander la méthode de Lœwenthal, modifiée par von Schröder. On titre la solution de tannin au caméléon, avant et après filtration sur la peau, en se servant de l'indigo comme indicateur.

Le houblon doit être épuisé par l'éther avant le dosage, pour éliminer la résine ; on épuise ensuite le houblon séché et moulu, par l'eau. On fait l'épuisement sur 10 gr. de houblon, chaque fois avec 100 cc. d'eau, le premier pendant 1 heure, les autres chacun 1/2 heure. On réunit le tout, de manière à faire 500 cc. Le dernier liquide ne donnant aucune réaction, sert à compléter un volume fixé d'avance.

On pèse 5 gr. de peau rapée, on la détrempe dans l'eau distillée, et on la presse. On laisse 100 cc. de la solution précédente digérer 24 heures avec cette peau ; tout le tannin est fixé, et le liquide filtré ne donne aucune réaction avec le perchlorure de fer. Quand on titre au caméléon ce liquide filtré, il faut tenir compte de l'eau apportée par la peau, ce que l'on peut faire, si on a pesé celle-ci après humectation.

L'extraction à l'éther est désagréable. Quand on ne l'effectue pas, on trouve pour le tannin des chiffres un peu plus forts, sans qu'on puisse savoir quels sont les résultats les plus exacts ; peut-être l'éther entraîne-t-il avec la résine un peu de phlobaphène ou de tannin.

On a obtenu les résultats suivants :

	Tannin dans le houblon sec traité à l'éther.	Tannin dans le houblon sec non traité à l'éther.
	—	—
Saaz	3.64 0/0	2.91
Spalt	2.92	2.25
Spalt	2.56	2.15
Neutomischel	1.94	1.69
Wolznach	1 91	1.60
Mainburg	1.84	1.44

Pour doser le tannin dans la bière, on débarrasse celle-ci d'alcool, on ramène au volume primitif, et on titre au caméléon avant et après le traitement à la peau.

Précipitation des matières azotées par le tannin de houblon. — Le tannin donne avec l'albumine un précipité peu soluble, le phlobaphène un précipité insoluble.

On a préparé une solution d'albuminoïde, en épuisant de l'orge par l'eau froide. On filtre, on fait bouillir, et on obtient une solution peu colorée à 1,2 0/0 d'extrait.

Le tannin produit dans ce liquide un précipité qui se dissout par ébullition, et se reforme par refroidissement. Ce précipité contient du tannin et de l'albumine.

Il semble d'ailleurs que les matières azotées solubles de l'orge éprouvent, par une ébullition prolongée, une modification qui les rend insolubles. En effet, on traite 90 cc. de la solution azotée par 0 gr. 2 tannin, il se forme un précipité, on filtre, le liquide filtré complété à 100 cc. est divisé en deux parts ; l'une utilisée pour le dosage du tannin indique 0,032 0/0 de cette substance ; l'autre est chauffée pendant plusieurs heures à ébullition, complétée au volume primitif puis filtrée. On n'y retrouve plus que 0,025 0/0 de tannin.

Une solution de phlobaphène donne avec la solution des albuminoïdes un précipité insoluble, et on peut, avec un excès de phlobaphène, séparer complètement l'albumine.

En pratique, le phlobaphène précipite définitivement une certaine quantité des matières azotées correspondant à la quantité de phlobaphène contenue dans le houblon. Le tannin se combine avec une autre partie de l'albumine. Mais la combinaison reste dissoute à chaud, et ne se précipite que par refroidissement. Une nouvelle précipitation a lieu pendant la fermentation, à cause de la basse température du liquide dans la cuve. On peut, en effet, reconnaître dans le chapeau la présence du tannin, à l'aide du chlorure de fer.

Ces faits sont importants pour la pratique, en ce qu'ils montrent que le houblon ne contribue que partiellement à la cassure du moût. Les bières contiennent du reste des quantités de matières précipitables par le tannin ou le phlobaphène, variables avec l'espèce. Tandis que les bières de Berlin et de Munich donnent avec ce corps un fort précipité, l'ale et la bière de Pilsen se troublent à peine. Ceci peut être expliqué, parce que l'ale et la bière de Pilsen sont plus fortement houblonnées.

---

(1) Il semble qu'il y ait là une contradiction ; on dit que cette portion est devenue insoluble dans le cours du traitement, et ensuite qu'elle n'a aucune valeur pratique, parce que le moût ne l'a pas dissoute. L'auteur n'a jamais montré que cette portion était insoluble dans l'eau, ni qu'elle était soluble, et l'a extraite par l'alcool. (Note du Traducteur.)

NOTICES DIVERSES

Fluoplombates et fluor libre.

Par **M. le D^r Bohuslav Brauner**, Professeur de chimie à l'Université de Prague.

(*Journal of the Chemical Society*, Juin 1894, p. 393.)

Le Dr Brauner décrivit en 1882 (*Trans.* 1882-41-68), deux composés nouveaux, $CeFl^4, H^2O$ et $3KFl, 2CeFl^4, 2H^2O$, qui chauffés modérément, perdent leur eau de cristallisation, et, chauffés fortement, dégagent du fluor. Le gaz obtenu ressemble en effet à l'acide hypochloreux, et décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode.

M. Moissan a fait remarquer, depuis, qu'il était possible que les fluorures riches en fluor soient décomposés en fluorures moins halogénés avec mise en liberté de fluor; mais il n'a pas cité le travail de l'auteur. Ce fait était cependant connu, car Mendeleieff, dans ses « Principes de Chimie », dit en parlant de cette expérience : « Le gaz obtenu est certainement du fluor. »

A la même époque (1882. *Abstr.* 8), l'auteur constatait l'existence de composés plombiques similaires, où le plomb se comportait comme un élément tétravalent; mais il ne pouvait obtenir ces composés à l'état de pureté.

En 1885 Nikoljukin (*Jour. Russ. Chem. Soc.*, 1885), annonçait l'existence d'un chlorure double d'ammonium et de plomb, dans lequel ce dernier existe à l'état de tétrachlorure. Ce sel, étudié par Friedrich dans le laboratoire de l'auteur, permettait d'arriver à un procédé de préparation du tétrachlorure de plomb (1890 *Abstr.* 699). Ce chlorure double répond à la formule : $2AzH^4Cl, PbCl^4$ (*Abstr.* 1893-415). Un autre composé dérivé du plomb quadrivalent, le tétracétate, a été récemment étudié par Hutchinson et Pollard (*Trans.* 1893-73-1136).

Le laboratoire du Dr Brauner n'étant pas disposé pour ce genre de recherches, les effets délétères de l'acide fluorhydrique l'obligèrent plusieurs fois à abandonner l'étude du tetrafluorure de plomb, étude qu'il reprenait cependant de temps à autre.

Le sel de plomb, point de départ du travail analysé ci-dessous, est le premier terme d'une nouvelle série de sels, les fluoplombates, dérivés de l'acide fluoplombique. On peut le préparer d'après l'une des 3 méthodes suivantes :

1re *Méthode.* — On traite l'oxyde $Pb^5O^7, 3H^2O$ fraîchement précipité, avec un mélange de fluorhydrate de potassium et d'acide fluorhydrique. Comme il se forme en même temps du bifluorure de plomb, on peut le séparer du tétrafluorure, par dissolution et cristallisation dans l'acide fluorhydrique.

L'oxyde $Pb^5O^7, 3H^2O$ a été obtenu tout d'abord par Brauner en 1881, et décrit en 1887 (*Société royale de Bohême*, 295-299); il est intermédiaire entre les oxydes Pb^2O^3 et Pb^3O^4; en effet :

$$Pb^2O^3 + Pb^3O^4 = Pb^5O^7.$$

On peut aussi représenter ces composés de la façon suivante :

Pb^2O^3	Pb^5O^7	Pb^3O^4
$2PbO, 2PbO^2$	$3PbO, 2PbO^2$	$4PbO, 2PbO^2$.

L'oxyde intermédiaire se dissout plus rapidement dans les acides que les anhydrides doubles.

2e *Méthode.* — Par substitution du fluor à l'oxygène dans les plombates de Frémy. Dans ce but, le bioxyde de plomb est fondu avec de la potasse dans un creuset d'argent, dans les proportions correspondant à $3KOH$ pour PbO^2.

La masse provenant de la fusion est brune, si la fusion a eu lieu à basse température, et jaune, si celle-ci a été plus élevée. Dans ce dernier cas, le produit obtenu contient non seulement du plombate de potassium, mais aussi une grande quantité de peroxyde de potassium, qui se dissout dans l'acide fluorhydrique, avec mise en liberté d'oxygène. On obtient en même temps une substance cristalline insoluble qui, d'après les analogies, est probablement le fluoxyplombate de potassium. L'auteur en continue l'étude. La masse obtenue, humectée d'eau, est ensuite additionnée, peu à peu, d'un grand excès d'acide fluorhydrique pur et concentré. Tout d'abord, la pâte brune se dissout complètement avec réaction violente; mais, l'acide devenant plus étendu par la réaction même, il se sépare bientôt un peu de bioxyde de plomb en partie hydraté, accompagnant les autres impuretés. La solution s'est échauffée d'elle-même; on sépare par filtration les impuretés insolubles, et on concentre par évaporation spontanée dans un fort courant d'air, ou en chauffant faiblement. Dès que les cristaux commencent à se former, la solution est placée dans un dessiccateur à vide spécial où, au bout de quelque temps, le fluoplombate de potassium s'est séparé en longues aiguilles.

Ce procédé permet d'obtenir sans grandes difficultés une certaine quantité de sel pur. Le

seul ennui résulte de l'emploi d'une grande quantité d'acide fluorhydrique chaud, et de son action délétère.

3e *Méthode*. — Ce procédé est intéressant au point de vue théorique. On déplace par le fluor l'acide acétique du tétracétate de plomb. Trois molécules de fluorhydrate de fluorure de potassium, KFl.HFl, sont dissoutes dans un excès d'acide fluorhydrique, et on y ajoute une molécule de tétracétate préparé par la méthode de Jacquelain. S'il existe un peu de plomb bivalent, le bifluorure est facilement enlevé par filtration. Les cristaux de fluoplombate de potassium sont obtenus en évaporant rapidement la solution, soit à l'air, soit sur l'acide sulfurique, dans un dessiccateur à vide, construit de telle façon que les vapeurs ne viennent pas en contact avec le verre. Le sel obtenu par ces 3 méthodes répond à la formule :

$$3KFl, HFl, PbFl^4$$

comme on le détermine par les analyses dont le détail suit.

Le sel, séparé de la liqueur-mère, qui contient du fluorhydrate de potassium, s'il y en a un excès, est séché entre des doubles de papier à filtrer. Une quantité pesée de produit pur et sec est décomposée ensuite par une grande quantité d'eau, dans une capsule de platine. Une partie du bioxyde formé adhère fortement aux parois de la capsule, et doit être séché et pesé avec celle-ci. La plus grande partie est recueillie sur un filtre en papier taré, préalablement lavé à l'acide fluorhydrique, et placé dans un entonnoir en platine. Le bioxyde paraît garder une certaine quantité d'eau, même après l'avoir séché quelque temps à 105°. On a ainsi des résultats trop élevés pour le plomb; aussi, une certaine quantité fut-elle convertie en oxyde, en la chauffant jusqu'à commencement de fusion. Dans la liqueur séparée du bioxyde, on détermine le fluor à l'état de fluorure de calcium, le potassium à l'état de sulfate, ce dernier étant finalement chauffé dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque (1). Le fluor fut aussi déterminé par la méthode de Penfield; mais, comme le plomb présent peut former un sulfate insoluble, qui, probablement, engloberait dans sa masse un peu du sel à analyser et empêcherait son attaque, on employa 15 grammes de quartz en poudre, et 50 centimètres cubes d'acide sulfurique. La digestion fut continuée non seulement 2 heures, comme le recommande Penfield, mais du matin au soir, et abandonnée la nuit suivante, après avoir éloigné la flamme, pour assurer la complète expulsion du produit de la réaction. Pour le détail de l'appareil employé pour ce dosage, nous renvoyons au *Journal of the Chemical Society*. L'hydrogène fut déterminé, en chauffant le sel sec (réduit en poudre fine sur le platine) avec un grand excès de carbonate de soude, et recueillant l'eau dans un tube à chlorure de calcium pesé. Le carbonate de sodium doit être préparé au moment de l'expérience, en chauffant du bicarbonate juste au-dessus de son point de fusion.

Ces analyses démontrent nettement que le sel répond bien à la formule :

$$3\,KFl, HFl, PbFl^4.$$

et qu'il ne contient pas d'oxygène.

Marignac a décrit des composés analogues de l'étain, notamment le sel : 3 KFl, HFl, SnFl^4; aussi l'examen cristallographique fut-il fait soigneusement. Il est permis de reconnaître que ces deux substances sont isomorphes. Le professeur Charles Urba a ainsi résumé cet examen :

« Les cristaux en formes d'aiguilles sont généralement en groupes radiés. Les faces des prismes, et celles des pyramides sont inégales, convexes, striées et corrodées. Les mesures sont incertaines, et on ne peut déduire qu'avec réserve, une conclusion définitive relativement à la symétrie des cristaux. D'après la valeur des angles mesurés, il est fortement probable, cependant, que ce sel est isomorphe du fluostannate de Marignac. »

Stable à l'air sec, ce composé devient brun à l'air humide, car l'eau le décompose d'après la réaction :

$$3\,KFl, HFl, PbFl^4 + nH^2O = PbO^2\,(H^2O) + 3\,KFl, HFl + 4\,HFl + (n\text{-}3)\,H^2O.$$

Une molécule du sel décomposé donne cinq molécules d'acide fluorhydrique.

Chauffé à 100°-110° pendant quelques heures, ce produit ne perd pas de son poids. A 200°, il commence à se dégager de l'acide fluorhydrique ; la perte s'élève à 1,72 %. Après avoir chauffé à 250° pendant 4 heures, la perte fut de 5,43 % ; il s'était dégagé un peu de fluor, soit 1,24 % du poids du sel, ou 7,96 % de la quantité totale de gaz dégagé. Pour étudier les propriétés de ce sel à plus haute température, une petite quantité fut introduite dans un tube de platine, fermé à un bout, et séché plusieurs heures à 230°-250° ; le milieu du tube fut alors entouré de toile d'amiante et chauffé fortement sur un Bunsen. Avant que le tube devînt rouge, il commença à se dégager un gaz ayant l'odeur caractéristique du fluor, et déplaçant l'iode d'un papier ioduré. Quelques petits cristaux de silice furent alors placés à l'extrémité

(1) Dans ce but, le carbonate est placé dans un petit plateau de platine suspendu au-dessus du creuset. Cette méthode présente l'avantage suivant : le sel ne peut pas commencer à s'évaporer avant que le fond du creuset ne soit rouge blanc. De cette façon, le sulfate rouge se trouve en contact avec l'ammoniaque, et diverses impuretés du carbonate restent dans le plateau.

ouverte du tube; ils brûlèrent avec une vive incandescence, et même avec explosion (Moissan).

Le résidu obtenu en chauffant ce fluoplombate est blanc, ou quelquefois faiblement jaune, et consiste en un mélange de bifluorure de plomb et de fluorure de potassium.

Ces expériences, répétées plusieurs fois, confirment les résultats obtenus par Brauner il y a déjà 13 ans. A cette époque, on admettait généralement que le fluor ne peut exister à l'état libre.

Quoique M. Moissan l'ait depuis obtenu par une méthode physique, c'est là le premier procédé vraiment chimique pour obtenir ce gaz. Si le fluoplombate de potassium perd son acide fluorhydrique à 230° en ne perdant que des traces de fluor, 1 gramme de ce sel donnera en chauffant 47 cm³. de fluor. Le fluor pourra être débarrassé des traces d'acide fluorhydrique qu'il contient, en le faisant passer sur du fluorure de potassium.

L'auteur étudie maintenant le sel de sodium; si, comme le composé potassique, il est isomorphe avec le fluostannate sodique de Marignac, (2 NaFl Sn Fl^4), il donnera du fluor sans qu'il soit préalablement nécessaire de chasser l'acide fluorhydrique. Brauner a reconnu l'existence de toute une série de fluoplombates, les métaux les formant sont les mêmes que ceux qui fournissent les fluostannates de Marignac.

Acide fluoplombique et tétrafluorure de plomb.

L'acide fluoplombique en solution s'obtient en dissolvant le tétracétate de plomb dans l'acide fluorhydrique fort ; l'acide acétique étant chassé, si l'on ajoute des fluorures solubles à cette solution, elle donne les fluoplombates correspondants. Cette solution ne peut être cependant évaporée à siccité, même à la température ordinaire, car une croûte de bioxyde de plomb se forme à la partie supérieure du liquide.

Pour préparer le tétrafluorure de plomb anhydre, on réduit en poudre fine dans une capsule de platine, à l'aide d'un pilon revêtu d'une feuille de platine, du fluoplombate de potassium (1). Le sel sec (0 gr. 874) est alors versé à la surface de 5 cm³ d'acide sulfurique concentré et froid. De l'acide fluorhydrique se dégage en abondance, et on obtient une solution jaune pâle, ayant la couleur caractéristique du tétrachlorure de plomb. Des fumées denses commencent bientôt à se dégager, d'odeur extrêmement piquante, ressemblant à celles de l'acide hypochloreux. Elles paraissent contenir un peu de tétrafluorure de plomb gazeux, car elles ont une saveur semblable à celle de la poudre de fluoplombate de potassium. Lorsque le sel a été complètement dissous dans l'acide, d'après la réaction :

$$3\ KFl,\ HFl,\ PbFl^4 + 3\ SO^4H^2 = 4\ HFl + 3\ SO^4KH + PbFl^4$$

le liquide jaune clair obtenu commence à se troubler et, au bout d'une demi heure, il est converti en une gelée épaisse jaune citron. De cette émulsion qui, probablement, contient la modification colloïdale du tétrafluorure de plomb, on ne peut séparer ce dernier à la température ordinaire.

En chauffant la masse à 100°-110°, il se dégage de l'acide fluorhydrique, et il se dépose au fond du creuset une poudre lourde jaune citron, c'est très probablement une 3me modification du tétrafluorure. L'acide sulfurique se sépare aisément du précipité jaune; il est remarquable qu'il ne contienne pas de plomb en solution ; il ne donne, en effet, ni un trouble de sulfate avec l'eau en excès, ni un précipité avec l'hydrogène sulfuré aqueux. On peut faire plusieurs lavages à l'acide. L'expérience fut répétée avec 1 gr. 50 de fluoplombate et 20 cm³ d'acide sulfurique.

Le sel fut entièrement dissous ; il se dégagea une odeur extrêmement forte d'acide hypochloreux, ainsi que des fumées denses ; mais rien ne se sépara du liquide jaune clair après 24 heures, à la température ordinaire. En chauffant cette solution au bain-marie pendant deux jours, une substance jaune commença à se précipiter au fond de la capsule, et des croûtes cristallines dures et jaunes se déposèrent sur les parois au-dessus du niveau du liquide.

La plus grande partie du tétrafluorure reste en solution et se décompose par addition d'eau avec séparation de bioxyde de plomb hydraté. L'acide fluorhydrique formé reste aussi en solution. La substance solide jaune se décompose de la même manière, d'après la réaction :

$$PbFl^4 + 3\ H^2O = PbO^2H^2O + 4\ HFl.$$

Malgré de nombreux essais, le tétrafluorure de plomb n'a pu être isolé ; il est impossible de trouver un liquide déplaçant l'acide sulfurique qui ne décompose pas en même temps le fluorure.

Des plaques de gypse séchées absorbent la plus grande partie de l'acide ; mais il en reste toujours, et au bout de quelque temps, la décomposition a lieu : il se forme de l'oxyde brun.

---

(1) On ne peut pas se servir d'un mortier d'agate, car il est attaqué par le sel. Il se forme le composé Si Fl^4, et de l'eau qui décompose alors le produit restant.

L'acide fluorhydrique dissout partiellement le tétrafluorure, et le liquide contient de l'acide fluoplombique,qui déplace l'iode de l'iodure. En même temps, la plus grande partie de la substance primitive ne se dissout pas, et prend une couleur jaune soufre pâle.

En comparant les propriétés de ce tétrafluorure incomplètement étudié avec celles du tétrachlorure de plomb, il en découle que ces deux substances sont séparées de leurs sels doubles par l'acide sulfurique fort, sans être décomposées par ce corps.

Le tétrafluorure paraît le moins stable des deux ; de plus, le chlorure est liquide, pendant que le fluorure correspondant paraît exister sous diverses modifications allotropiques. Ces questions demandent une étude plus complète.

L'existence des composés décrits ci-dessus confirme la position occupée par le plomb dans le système périodique de Mendeleieff.Le plomb forme, en effet, des composés analogues à ceux du carbone, du silicum, du cérium, etc..,

NOTE SUR LA DENSITÉ DU FLUOR.

Le fluor libre présente une telle affinité pour la plupart des éléments, que l'on est conduit à conclure que ce gaz contient non seulement des molécules Fl^2, mais probablement aussi des atomes libres Fl^1, comme c'est le cas pour d'autres halogènes, l'iode, par exemple, à haute température, ainsi que l'ont reconnu Victor Meyer et Crafts. Cette hypothèse est appuyée par les recherches de M. Moissan, car il a trouvé comme densité du fluor libre, à la température et à la pression normale : D= 1,264—1,262—1,265 et 1.270 (*Ann. Chim. Phy.*, 6—25—131).

Il n'a point expliqué la contradiction existant entre ces valeurs et la valeur théorique : $d = 1,3165$ pour $Fl = 19,05$.

En calculant le degré de dissociation d'après la formule de Naumann :

$$p = \frac{100\ (d - D)}{D}$$

dans laquelle $d = 1,3165$ et $D = 1,265$,nous obtenons $p = 4,07$. Donc, le fluor libre contient 8 atomes Fl^1 pour — 96 molécules Fl^2. Il est probable qu'à la plus haute température, lorsque le platine lui-même est attaqué, le degré de dissociation est plus considérable.

Le carborundum, nouveau produit à polir.

Sur la récente découverte de M. F. Acheson (1).

(*The Journal of the Franklin Institute.* Juin 1894).

La fabrication du carborundum a fait l'objet d'un brevet (n° 492767) pris aux Etats-Unis par son inventeur, M. E. G. Acheson, le 28 février 1893.

Il s'agit de la préparation d'un produit cristallin, composé essentiellement de siliciure de carbone, et pouvant servir aux mêmes usages que le diamant, le corindon, et les autres produits polir.

La méthode générale de fabrication de ce produit consiste à soumettre à une température très élevée, et pendant un temps considérable, des mélanges de carbone et de silice, ou de à matières siliceuses, avec un fondant approprié.

L'auteur établit que la chaleur engendrée par un courant électrique est la seule permettant de réaliser les conditions de température nécessaires à l'opération. En conséquence, il accorde la préférence à l'emploi du four électrique.

On prépare avec soin un mélange de charbon et de sable, que l'on introduit dans un four électrique de forme rectangulaire. Ce mélange est disposé de telle façon qu'il enveloppe complètement une sorte de noyau cylindrique occupant l'axe du four, et constitué par du charbon grossièrement pulvérisé. Les deux faces perpendiculaires à l'axe du four sont traversées par un certain nombre de tiges de charbon reliées d'une part au noyau central, d'autre part aux pôles d'une dynamo. En faisant passer à travers ce dispositif un courant d'une intensité suffisante, pendant un temps assez long, de manière à fondre la silice, et à la combiner à une partie du carbone, on obtient une substance à laquelle l'auteur a donné le nom de *carborundum*. C'est un siliciure de carbone.

Si l'on démonte le four, le carborundum se présente sous l'aspect d'une masse poreuse, analogue à de la cendre, formée de groupements cristallins verdâtres ou bleuâtres, et enveloppés d'une masse plus ou moins considérable de carbone partiellement altéré.

On commence par séparer aussi complètement que possible à la main le carborundum des matières étrangères auxquelles il se trouve mélangé. La portion ainsi triée est lavée à l'eau, puis traitée par les acides, de façon à éliminer les impuretés solubles(fer, alumine, chaux, etc.) La substance est alors lavée de nouveau avec de l'eau pure, séchée et broyée. Il reste à

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, année 1893, p. 903.

séparer les cristaux, suivant leur grosseur, par un simple criblage à la cuve, ou dans un courant d'eau, et à les recueillir dans différents récipients d'après leur degré de finesse.

L'analyse chimique montre que le produit ainsi obtenu est une combinaison, atome à atome, de carbone et de silicium. C'est donc un siliciure de carbone de formule SiC.

La réaction opérée au four électrique peut s'exprimer ainsi :

$$SiO^2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$$

Les chimistes savent que la préparation du siliciure de carbone, basée sur la réduction directe de la silice par le charbon, était jusqu'ici une opération réputée impossible, même aux plus hautes températures obtenues dans les laboratoires. En utilisant les effets calorifiques de l'arc électrique dans un four de construction très simple, où la chaleur se trouve pour ainsi dire concentrée, les températures que l'on obtient sont suffisamment élevées pour que cette réaction puisse être effectuée dans des conditions extrêmement simples. Entre les mains de M. Moissan, le four électrique a donné des résultats absolument inattendus ; leur importance peut être comparée à celle des résultats obtenus jadis par Davy, lorsque la pile électrique fut employée pour la première fois à effectuer des décompositions chimiques.

Nous ferons remarquer que M. Moissan, dont les récentes recherches ont considérablement étendu nos connaissances sur les réactions chimiques se produisant à haute température, a préparé le composé SiC et décrit ses propriétés dans une communication à l'Académie des Sciences (octobre 1893). M. Schützenberger a également obtenu le siliciure de carbone par l'action réductrice combinée du silicium et du carbone sur la silice. Mais les résultats de M. Acheson ont été obtenus et dûment annoncés avant ces deux publications.

L'intérêt qui s'attache à cette substance en raison de sa nouveauté et de son mode de production, est encore augmenté par les propriétés remarquables qui la caractérisent. Ces propriétés sont les suivantes :

Stabilité. — Le siliciure de carbone, prenant naissance à une température extrêmement élevée, est parfaitement stable aux températures inférieures à celle de sa formation. De plus, il résiste aux agents chimiques les plus énergiques. Les seuls réactifs qui le décomposent sont les alcalis et les carbonates alcalins en fusion.

Infusibilité. — Le siliciure de carbone peut être classé parmi les substances les plus réfractaires. Il ne fond qu'à la température du four électrique.

Dureté. — A ce point de vue, le siliciure de carbone se rapproche beaucoup du diamant, s'il ne lui est pas égal. Cette propriété ne peut être reconnue à première vue, les cristaux étant très cassants. C'est cependant sur la dureté qu'est basé l'emploi industriel de cette substance comme produit à polir.

Le siliciure de carbone a été d'abord employé pour tailler et polir les diamants et autres pierres précieuses et, sous ce rapport, il présente exactement les mêmes qualités que la poussière de diamant.

On l'emploie aujourd'hui en quantités considérables dans la préparation des diverses pièces de la lampe Westinghouse, et dans le polissage de certains appareils en bronze dur.

Dernièrement, le siliciure de carbone a été employé sous forme de petites meules et de pointes dans l'art dentaire, à la place d'instruments en corindon. Enfin, il vient d'être introduit sur le marché sous forme de meules de toutes dimensions pour le broyage industriel. Il remplace avantageusement l'émeri.

Le sous-comité de l'Institut Franklin chargé d'examiner le carborundum a reçu un nombre considérable d'échantillons de cette substance, soit simplement broyée, soit façonnée en meules. Les essais auxquels s'est livré le comité ont donné les résultats suivants.

Un certain nombre de meules de dimensions variables ont été adressées à des industriels désireux d'essayer le nouveau produit. Les résultats obtenus avec les meules de grandes dimensions ont été absolument contradictoires. Il semble que ces divergences soient dues non pas au carborundum lui-même, mais aux procédés imparfaits de préparation des meules. Il y a donc tout lieu d'espérer que les résultats seront meilleurs et plus réguliers, lorsqu'on aura trouvé une substance permettant d'agglomérer le carborundum dans des conditions irréprochables.

Les petites meules et les pointes préparées pour l'usage dentaire coupent la porcelaine beaucoup plus facilement que les appareils en corindon de même dimension et de même grain, et elles s'usent beaucoup moins vite.

En résumé, la nouvelle substance possède des propriétés remarquables comme produit à polir. Lorsque ces propriétés seront mieux connues, et qu'on possèdera une méthode permettant d'agglomérer le carborundum dans de bonnes conditions, son emploi se généralisera dans tous les arts où son prix de revient ne sera pas prohibitif.

Sur les propriétés physiques des copals

Par **M. Bottler**

(*Dingler's Polyt. Journal*, 1893, vol. 288, p. 21)

Les données que l'on rencontre dans la littérature chimique et les traités des drogues simples,sur les propriétés physiques: densité, dureté, fusibilité, solubilité des diverses variétés de copal, sont fort incomplètes et souvent erronées. L'auteur, ayant eu l'occasion d'examiner des échantillons d'origine certaine,de la plupart des sortes commerciales de copal,non mélangées de sortes inférieures, comme il arrive souvent, a pu déterminer ces caractères,et rectifier ainsi nombre d'indications données par ses prédécesseurs. C'est un résumé assez complet de ce travail que nous publions ici.

Les recherches ont porté sur les sortes suivantes :

Copal tendre de l'Amérique du Sud (de l'*Hymenæa verrucosa*) deux sortes A et B, copal du Congo, copal récent de Sierra-Leone, et copal fossile de la même origine, Benguela blanc et jaune, Angola rouge, Zanzibar, enfin gomme Manille dure et Kauri. Les poids spécifiques suivants ont été déterminés à la température de 15°.

	SORTES	POIDS SPÉCIFIQUES	INDICATIONS DE LA LITTÉRATURE
I.	Copal hymenæa B	d = 1.070	— d'après Brisson et d'autres auteurs d = 1.082
II.	» Manille dur, jaune	= 1.069	— d'après Meichl et Stingl = 1.121 à 1.062.
III.	» Angola rouge et Hymenæa sorte A	= 1.068	— d'après les mêmes 1.081 pour l'Angola rouge.
IV.	» fossile de Sierra-Leone	= 1.067	— Dictionnaire de chimie = 1.09
V.	» Benguela jaune	= 1.065	— comme pour l'Angola rouge
VI.	» Sierra-Leone récent	= 1.064	— littérature = 1.06
VII.	» Zanzibar	= 1.0621	= » = 1.068
VIII.	» Benguela blanc	= 1.0593	}
IX.	» Congo	= 1.0480	} » = 1.062
X.	» Kauri	= 1.0456	}
XI.	» Angola blanc	= 1.035	= Meichl et Stingl = 1.062

Les chiffres indiqués sont la moyenne de trois déterminations, concordantes pour chaque sorte.

Brisson indique comme limites des poids spécifiques des copals 1.045 à 1.139 ; Meichl et Stingl les ont trouvées = 1.018 à 1.07 — sans évacuation préalable de l'air occlus — et 1.062 à 1.179, après enlèvement de l'air interposé. D'autres auteurs ont donné 1.05 à 1.14 ou 1.06 à 1.12. D'après les essais ci-dessus, les poids spécifiques des copals, réserve faite pour quelques sortes importantes qui n'ont pas été examinées, comme le Mozambique, le Brésil — oscillent entre 1.035 et 1.070 — les pesées étant faites directement, c'est-à-dire sur la gomme non privée d'air par broyage et exposition dans le vide.

Echelle de dureté. — On a déterminé la dureté des divers échantillons, au moyen du sel gemme. D'après Wiesner, le Zanzibar est plus dur que ce minéral ; j'ai trouvé au contraire que tous les copals sans exception, sont rayés par lui. A la vérité, le Zanzibar, l'Angola et le Sierra Leone fossile,sont rayés faiblement. D'après l'ensemble des essais,les gommes examinées se rangent des plus dures aux plus tendres, dans l'ordre suivant :

Dures. — 1) Zanzibar ; 2) Angola rouge ; 3) Fossile Sierra-Leone ; 4) Sierra-Leone récent ; 5) Benguela jaune ; 6) Benguela blanc ; 7) Congo ; 8) Manille ; 9) Angola blanc ; 10) Kauri ; 11) Hymenæa B ; 12) Hymenæa A — *tendres.*

En comparant cette échelle au tableau des poids spécifiques, on observe qu'en général,les sortes les plus dures sont moins denses que les sortes tendres (1). D'où il suivrait que ces dernières doivent contenir un plus grand volume d'air interposé. C'est ce que l'on a pu vérifier pour l'Angola rouge, poids spécifique direct = 1.068 qui devient 1.082, après expulsion de l'air ; différence = 0.014, comparé à la gomme Manille, poids spécifique direct = 1.069, après expulsion de l'air d = 1.111 ; d'où une différence de 0 042.

Rayées avec la pointe d'une aiguille d'acier promenée avec une légère pression sur leurs surfaces lisses, les gommes Manille, Congo et Sierra-Leone s'écaillent légèrement ; les autres non.

Points de fusion. — Les points de fusion indiqués par les auteurs pour les différentes sortes de copal, s'échelonnent entre 180 et 340°. Mes essais montrent que ces limites vont de 90° à 315°. Voici les chiffres que j'ai trouvés :

---

(1) Cette conclusion ne ressort pas nettement des expériences de l'auteur. Le Zanzibar, le plus dur des copals examinés, est plus dense que le Kauri et l'Angola blanc, qui sont des demi-durs, etc.

Sortes	Points de fusion
I. — Hymenæa A	90°
II. — — B	95°
III. — Manille jaune	145°
IV. — Kauri	150°
V. — Benguela jaune	180°
VI. — — blanc	185°
VII. — Congo	190°
VIII. — Sierra-Leone	195°
IX. — — fossile	230°
X. — Angola blanc	245°
XI. — Zanzibar	275°
XII. — Angola rouge	315°

Solubilité. — Elle a été déterminée avec les dissolvants usuels (alcool, essence de térébenthine, etc). D'après l'ensemble des résultats, on peut ranger les sortes examinées dans l'ordre suivant :

Plus solubles : 1) Angola blanc ; 2) Manille ; 3) Kauri ; 4) Congo ; 5) Sierra-Leone ; 6) Hymenæa B ; 7) Benguela jaune ; 8) Hymenæa A ; 9) Angola rouge ; 10) Benguela blanc ; 11) Sierra-Leone fossile ; 12) Zanzibar,— *moins solubles.*

Etude spéciale des gommes Kauri et Manille.

Ces deux sortes de copal, offertes par le commerce depuis plusieurs années, sont encore fort peu employées dans l'industrie. Les consommateurs ne sont pas fixés sur la valeur de ces gommes, qui n'ont fait l'objet d'aucune publication. Nous pensons que l'étude que nous publions aujourd'hui comblera cette lacune, et permettra aux industriels d'apprécier tout le parti qu'ils peuvent tirer de ces gommes.

Le copal Kauri (gomme ou résine Dammar, gomme Kauri) provient du pin Kauri (*Dammara australis*, de la Nouvelle Zélande), ou du *Dammara ovata*, de la Nouvelle-Calédonie. Il se présente en morceaux irréguliers, anguleux ou arrondis, dont la couleur varie du blanc jaunâtre au jaune brunâtre. Les morceaux, assez volumineux — leur poids atteint souvent 2 kilogrammes et plus — sont opaques à la surface, souvent revêtus d'une croûte terreuse. La cassure grossièrement conchoïde est brillante, quelquefois striée de bandes blanches. L'odeur balsamique légère rappelle celle de l'essence de térébenthine. Le goût en est aromatique. Le Kauri se réduit sous le pilon en une poudre blanche-jaunâtre. Une chaleur de 50 à 55° le ramollit et, suivant l'âge et les conditions de récolte, il fond entre 145 et 150°C. Une température plus élevée, 200 à 300°, le décompose en partie. Le poids spécifique, moyenne de plusieurs déterminations, est de 1.0456 à 15°C.

La plante d'origine de la gomme Manille est un arbre de la famille des Dipterocarpées, *Vateria indica*, qui croît dans l'Archipel des Philippines. Il se présente en masses volumineuses et régulières, ressemblant par leur structure particulière à des stalactites, tantôt arrondies, tantôt anguleuses. La cassure conchoïde est brillante, d'un jaune plus ou moins foncé. La surface est blanchâtre, recouverte d'un enduit terreux, opaque. L'odeur balsamique que développe cette gomme s'exalte par le frottement. Sa saveur est nulle dans les échantillons que j'ai examinés ; mais il paraît que la gomme récente a le goût un peu amer. La gomme Manille se réduit en une poudre blanche ou jaune pâle. Elle se ramollit à une chaleur très modérée, commence à fondre vers 105° ; elle est entièrement fondue à 140°. Fortement chauffée, elle s'élève en écumes, brunit et se concrète ensuite, à froid, en une masse spongieuse, légère. Poids spécifique à 15°C.= 1.069. C'est un copal tendre, bien que le commerce le désigne comme « copal dur jaune de Manille. »

Les essais de solubilité ont été faits sur chacune de ces gommes sous trois états : la gomme naturelle, torréfiée, enfin fondue.

La gomme naturelle, en poudre grossière, a été exposée à l'air, sur des claies, pendant six semaines, à une température moyenne de 15 à 20°C.

La gomme torréfiée a été préparée, en exposant pendant 48 heures dans une étuve chauffée à 40-50°C la gomme en poudre grossière, disposée dans des cuvettes en porcelaine.

L'appareil employé pour la fusion de la gomme, se compose d'un récipient en cuivre rouge en forme d'entonnoir, dont le fond est formé par un tamis. L'entonnoir est entouré d'une sorte de grille annulaire en fer-blanc, sur laquelle on dispose des charbons ardents, de manière à fondre le copal qui coule à travers le tamis et tombe dans un mortier en bronze où il se concrète. Le produit fondu a été pulvérisé, et exposé durant 8 jours à l'air.

Les échantillons ainsi préparés ont été, pour les déterminations de solubilité, broyés avec un poids égal de poudre de verre, et traités par les divers solvants suivants :

Alcool absolu (d = 0.795)
Poids égaux d'alcool absolu et d'alcool amylique (bouillant à 130°C)
Ether anhydre (d = 0.728)
Mélange d'éther et d'alcool absolu chaud.
Ether camphré (camphre 1 partie, éther 12 parties)
Chloroforme
Acétone anhydre (d = 0.814 bouillant à 57°)
Mélange à poids égaux de sulfure de carbone, benzine et essence de térébenthine.
Essence de térébenthine rectifiée (d = 0.870) ;
Huile de lin ;
Alcool méthylique (bouillant à 70°C) ;
Huile de goudron légère ;
Huile de résine ;
Huile de camphrer ;

I. — Copal Kauri

a) *Naturel.*

La gomme se gonfle dans l'alcool, ou dans les mélanges qui en contiennent, et s'y dissout en grande partie. Elle est aussi partiellement soluble dans l'éther. Les meilleurs solvants sont le mélange éther-alcool absolu, ensuite l'acétone. Avec le chloroforme, on obtient une sorte de gelée, avec dissolution très incomplète ; de même avec la benzine, l'huile de goudron, les huiles grasses, l'huile de résine, même à chaud.

b) *Torréfié.*

Le Kauri torréfié gonfle un peu dans l'alcool ou les mélanges alcooliques, et s'y dissout en grande partie, avec une couleur jaune ambrée. Il se dissout un peu moins dans l'éther ; mais le mélange éther-alcool le dissout à peu près en totalité, après une digestion assez longue à la température de 20-25°. Il se gonfle et se dissout en partie dans l'éther camphré. Avec le chloroforme, il se comporte comme la gomme non torréfiée. Avec l'acétone, on a une dissolution partielle, qui devient limpide par une longue digestion à 30°C. L'essence de térébenthine, l'huile de lin le dissolvent à peine. Avec les autres dissolvants, les résultats sont les mêmes que pour la gomme non torréfiée.

c) *Fondu.*

En général, on observe peu de différence entre le Kauri fondu et le Kauri torréfié. La différence est presque nulle, lorsque la gomme fondue n'est restée soumise que peu de temps à l'action de la chaleur. Dans le cas contraire, avec une fusion prolongée, à plus haute température, on obtient un produit soluble à un faible résidu près, dans l'alcool et les mélanges alcooliques, plus soluble en général dans un solvant quelconque, que la résine torréfiée.

Pour obtenir une bonne dissolution avec la térébenthine ou l'huile de lin, il convient d'appliquer un tour de main spécial. A la gomme fondue et non encore refroidie, on ajoute de l'essence de térébenthine, ou de l'huile de lin chaude, et on maintient chaud, en remuant pendant assez longtemps. Par le refroidissement, une partie de la résine dissoute se sépare de nouveau. On la refond et la traite de la même manière avec d'autre térébenthine chaude. Lorsque le copal a été fondu à plus haute température, il est, nous l'avons dit, un peu plus soluble ; mais l'opération conduit à des pertes de résine non négligeables.

L'alcool méthylique dissout très peu le Kauri. L'huile de goudron le gonfle, mais le dissout à peine.

En opérant avec l'huile de résine, comme on l'a expliqué plus haut pour la térébenthine ou l'huile de lin, on obtient une dissolution assez complète à chaud, mais d'où la résine se sépare de nouveau en partie par le refroidissement.

B. — Gomme Manille

a) *Naturelle.*

Le copal Manille non fondu, ni torréfié — mais exposé au préalable à l'air, comme on l'a dit plus haut, — se dissout assez bien dans l'alcool, dans les mélanges alcooliques, l'éther, l'éther camphré. A chaud et en vase clos, on arrive sans peine à des dissolutions parfaites.

Le chloroforme, l'acétone, gonflent et gélatinisent cette gomme, sans la dissoudre. L'essence de térébenthine, l'huile de lin, l'alcool méthylique la dissolvent à peine.

L'huile de goudron, l'huile de résine en dissolvent un peu par un contact très prolongé.

b) *Torréfiée.*

Les solvants alcooliques, l'éther, dissolvent la gomme légèrement torréfiée, en liqueurs presque incolores. Par une longue digestion à une température de 25-30°C, l'acétone en dissout un peu. Les autres dissolvants se comportent avec ce produit à peu près comme avec la gomme non torréfiée.

c) *Fondue.*

A l'égard des solvants alcoliques, la gomme fondue n'offre guère de différences avec la précédente. Si la fusion a été légère, elle se comporte de même à l'égard des autres solvants ; mais la gomme maintenue pendant assez longtemps fondue à une température élevée, est devenue beaucoup plus soluble dans l'huile de lin et dans l'essence de térébenthine. On opère comme pour la gomme Kauri fondue.

Les propriétés de la gomme n'ont pas été sensiblement modifiées par la fusion à l'égard des autres dissolvants, huile de goudron, de résine, etc.

Conclusions.

En résumé, les copals Kauri et Manille peuvent être employés industriellement à la fabrication de laques et de vernis. Pour les vernis volatils, on emploiera les gommes légèrement torréfiées, et comme solvants :

a) Alcool absolu ;
b) Mélange à parties égales d'alcool absolu et d'alcool amylique ;
c) Mélange d'éther et d'alcool chaud.

Les gommes torréfiées et surtout fondues peuvent aussi être dissoutes dans l'éther camphré.

Pour les dissolutions dans la térébenthine, vernis siccatifs ou dans l'huile, vernis gras, on emploiera de préférence les gommes préalablement fondues. On aura, par exemple, un vernis gras d'excellente qualité avec :

Copal Manille ou Kauri	8 parties.
Huile de lin	25 —
Essence de térébenthine	20 —

Opérer comme on l'a indiqué plus haut, en versant l'huile de lin chaude sur la gomme encore fondue, agiter avec soin. Ajouter enfin pour 25 parties d'huile de lin 0.060 à 0.065 parties de borate de manganèse et cuire en vernis. On ajoute enfin, par petites portions, l'essence de térébenthine préalablement chauffée.

L'huile de lin employée doit être au préalable blanchie au sulfate de plomb.

Les vernis alcooliques à base de gomme Manille ou Kauri, peuvent être colorés au moyen de couleurs d'aniline, de sang-dragon, de gomme-gutte, etc. Ils donnent sur papier, bois, verre, grès, etc., des enduits brillants et durables.

Sur quelques expériences faites au sujet de la fabrication industrielle du phénol brut.

Par **M. G. Davis.**

(*Journ. of the Soc. of Chemical Industry*, Année 1893, p. 233.)

Lunge mentionne dans son *Traité sur le goudron de houille et l'ammoniaque*, la difficulté qu'il y a, quand on distille du goudron, à fixer entre quelles limites de température passent ce qu'on est convenu d'appeler les « huiles légères » ou « huiles à phénols » d'où on extrait l'acide phénique. Avant d'entreprendre son travail, l'auteur se procura donc plusieurs échantillons d'huiles légères qui lui montrèrent une densité moyenne de 0,992 ; ces échantillons, ainsi que le produit industriel qu'il s'agissait de traiter, contenaient également 19 0/0 de substances absorbables par la soude caustique ($d = 1,10$) ; on se trouvait donc dans des conditions normales. On détermina ensuite par la méthode que Lunge décrit dans son *Traité*, à la page 213, la quantité d'alcali à employer dans le traitement pour phénol brut des huiles légères en question.

La fabrication fut mise en marche ; on obtenait un rendement de 16 0/0 en phénol brut. Mais, quand on voulut vendre ce produit, les acheteurs qui en avaient reçu des échantillons répondirent que, « ne contenant pas d'acide phénique cristallisable, il ne valait rien », et refusèrent de passer des marchés.

Pour se rendre compte des causes de cet échec, l'auteur entreprit une série de recherches que nous relaterons plus bas.

Il est vrai que Lunge indique comme un « secret » un procédé dû à Behrens, procédé dans lequel on recommanderait l'emploi d'un *minimum* de soude caustique, comme favorisant l'obtention de l'acide phénique cristallisé. Mais la dernière partie du paragraphe laisse à penser qu'il ne faut pas attendre trop de ce prétendu secret, bien qu'à la vérité, l'auteur ait trouvé par la suite, que dans nombre d'usines on employait réellement, dans la saturation des phénols, moins de soude caustique qu'il n'en aurait fallu pour avoir une saturation complète. Il devenait intéressant d'étudier la question à un point de vue scientifique.

On commença par dissoudre un baril de phénol brut, soit environ 180 litres, dans de la soude caustique, de densité 1.10, en mesurant avec soin ce qu'on en employait. L'acide sulfurique, de densité 1.750, qui aurait été nécessaire pour saturer la totalité de la base, fut divisé en 3 parties égales, qu'on fit agir séparément, et l'une après l'autre, sur la solution de phénate de soude. L'acide mis en liberté chaque fois était recueilli à part ; on obtint 3 produits qu'on désigna sous les rubriques A, B, et C. Ils furent ensuite essayés par le procédé de Lowe (1) et donnèrent les nombres suivants :

	A.	B.	C.
Poids spécifique à 16°C.............	1,054	1,060	1,064
Eau : pour cent.....................	10.0	12.0	14.0
Temp. des 62.5 c.c..................	197°	192°	190°
Temp. de cristallisation des 62.5 c.c..	Au-dessous de 0°	17°	23°

Ces résultats étant encourageants, on traita un deuxième baril de la manière suivante :

On satura le phénol brut par le tiers seulement de la quantité totale de soude qui eût été nécessaire pour une saturation complète, on sépara le phénate brut, et on en isola une première quantité d'acide phénique par l'acide sulfurique ; on reprit une deuxième fois de la même manière le produit déjà partiellement épuisé, et les deux portions furent essayées comme plus haut ; elles correspondent à B et C de la précédente série.

	1° PORTION	2° PORTION
Poids spécifique à 16°C	1,063	1,060
Eau : pour cent..................................	14.0	12.0
Temp. des 62.5 c.c...............................	191°	192°
Temp. de cristallisation des 62.5 c.c............	22°	17°

Il faut mentionner ici que le phénate de soude brut d'où on retira les deux portions de phénol ci-dessus avait une densité de 1090° à 16°C et qu'on pouvait libérer 22 c.c d'acide de 100 c.c de la solution saline. Tout le phénol brut restant encore, après ces 2 extractions fractionnées, fut saturé avec les deux tiers seulement de la soude requise, et on obtint finalement une troisième portion de phénol donnant aux essais de Lowe :

Densité à 16°C..............................	1,060
Eau : pour cent.............................	14.0
Temp. des 62.5 c.c..........................	192°
Temp. de cristallisation des 62.5 c.c........	17°

On voit donc que la soude caustique tend à saturer tout d'abord le phénol proprement dit, avant le crésylol, quand on la met en présence d'un mélange de ces deux corps.

Les expériences précédentes engagèrent l'auteur à essayer la saturation fractionnée sur l'huile légère elle-même, à l'aide de la soude caustique à 20°Tw (13°Bé). En opérant comme il vient d'être dit, on obtint trois produits, dont le premier donnait comme « temp. de cristallisation des 62,5 c.c » 22°C. et le deuxième 15°5C. Quant au troisième produit, il ne contenait pas d'acide phénique cristallisable. Les deux premiers produits furent vendus comme acide phénique ; le troisième, conservé à l'usine, fut transformé en poudre désinfectante à l'aide d'un absorbant convenable.

---

(1) Je dois à l'obligeance de M. George E. Davis les renseignements suivants sur le procédé Lowe, procédé d'analyse qui sert en Angleterre à fixer la valeur marchande de tous les acides phéniques bruts.

On prend 100 c.c. d'acide phénique brut, qu'on distille en recueillant les produits dans une éprouvette graduée de 100 c.c Il passe d'abord de l'eau et des hydrocarbures ; quand on a recueilli 10 c.c. de ce mélange, qui est brunâtre et plus dense que l'eau, on change de récipient, prenant soin que celui-ci soit *parfaitement sec*. On continue alors la distillation, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 62,5 c.c. ; au moment où passent les dernières gouttes qui doivent compléter ce volume, on lit le thermomètre. Les nombres indiqués par le thermomètre (*temp. des 62,5 c.c*) ne varient que de quelques unités d'essai à essai ; mais ils ont une grande importance pratique pour le fabricant d'acide phénique.

Ces 62,5 c.c, sont refroidis lentement, tout en agitant constamment avec un thermomètre ; au moment où l'acide cristallise, on note la température, et on l'inscrit comme « *temp. de cristallisation des 62.5 c.c.* » On inscrit aussi dans les résultats de chaque essai la température maxima obtenue pendant la distillation des 10 premiers c.c ; elle est notée comme « *temp. des 10 c.c.* » ; c'est celle qu'indique le thermomètre au moment où on change de récipient.

(*Note du traducteur*).

L'influence de la température dans le procédé d'extraction méthodique qu'on vient de lire était aussi à étudier. Voici quelles furent les conditions de l'expérience ; l'huile employée avait une densité de 0,996, et contenait 24 0/0 de matières saturables par la soude caustique. On fit agir sur 2120 litres de cette huile, placée dans un mélangeur approprié, 720 litres de soude, de densité 1,095, d'abord pendant 2 heures à la température de 27°C, au bout desquelles on soutira un échantillon de phénate de soude brut qui, saturé par l'acide sulfurique, donna un premier phénol brut désigné par A. D'après ce que l'on avait appris par les essais précédents, tout l'acide cristallisable devait être dès à présent extrait par la soude. On remit cependant l'agitateur en marche pendant une heure, après avoir porté et en tenant le mélange à la température de 66°C., à l'aide d'un serpentin de vapeur, puis on laissa déposer, et, le lendemain, on prit un nouvel échantillon de phénate brut, d'où on isola un deuxième phénol brut A′. Les deux échantillons A et A′ furent comparés au moyen des essais de Lowe.

	A	A′
Densité à 16°C	1,064	1,060
Eau : pour cent	15	14
Temp. des 62.5 c.c	190°C	192°C
Temp. de cristallisation des 62 5 c.c	21°	17°
Temp. des 10 c.c	183°	180°

L'huile appauvrie en phénol, et qui présentait alors une densité de 0,989 à 16°C, fut traitée, une deuxième fois, par 720 litres de soude de densité 1,095 d'abord à froid (27°C), puis à chaud (66°C), et on obtint deux nouveaux échantillons de phénol brut B et B′, qui donnèrent les résultats suivants :

	B	B′
Densité à 16°C	1,055	1,052
Eau : pour cent	11.0	10 0
Temp. des 62.5 c.c	196°C	195°C
Temp. de cristallisation des 62.5 c.c	Fluide à — 4°	Fluide à — 4°C
Temp. des 10 c.c	180°	187°

Pour se rendre compte s'il restait encore du phénol cristallisable après le deuxième traitement alcalin à chaud, on agita 135 litres de l'huile résiduaire avec 65 litres de soude, et on obtint encore, mais très peu, cependant, de phénol brut. Celui-ci, refroidi, même à — 6°C, ne cristallisa pas, ce qui prouve qu'avant le traitement qui fournit les échantillons B et B′, il n'y avait plus d'acide phénique cristallisable dans l'huile. De plus, en comparant les poids obtenus en phénol A et A′, on peut se rendre compte qu'il n'y a aucun avantage à chauffer pendant l'extraction alcaline : ce serait plutôt le contraire qui aurait lieu.

Un autre procédé pour l'extraction du phénol, le procédé West-Knights et Gall, est intéressant à plus d'un point de vue. Voici sur quoi il repose : Quand on agite un lait de chaux avec du sulfate de soude, il n'y a pas de réaction appréciable ; mais quand un phénol (comme l'acide phénique ou le crésylol) est présent dans le mélange, il se forme du sulfate de chaux et un sel de soude du phénol, de telle manière que une molécule de sulfate de soude et une molécule de chaux agissent vis-à-vis du phénol de la même manière qu'une molécule de soude caustique.

Ayant formé du phénate de soude, il est facile alors d'extraire de celui-ci du phénol. On peut employer le procédé Hardmann, qui consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans le phénate alcalin ; il se produit ainsi une solution de carbonate de soude. Staveley a même patenté un procédé de fabrication du carbonate de soude basé sur cette curieuse réaction. West-Knights et Gall emploient, au contraire, l'acide sulfurique pour décomposer le phénate alcalin ; il se sépare une couche à la partie inférieure des bacs qui se trouve être du sulfate de soude en solution légèrement acide. Celle-ci, neutralisée avec la chaux, sert à extraire une nouvelle quantité de phénol, et ainsi de suite. Les produits finaux de ce traitement sont, par conséquent, de l'acide phénique brut et du sulfate de chaux. Ce dernier est passé au filtre-presse, et retient fort peu de phénate, si on a soin de le laver dans l'appareil même avec une petite quantité d'eau.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 2 juillet. — Recherches sur la phénylhydrazine. Action de l'oxygène et action de l'eau ; formation des sels ; par M. Berthelot.

L'oxygène libre réagit à froid sur le phénylhydrazine, en produisant un dégagement d'azote. Cette action est plus manifeste encore, lorsqu'on opère avec des solutions aqueuses, ou avec des dissolutions acides. Si l'on fait réagir l'oxygène en tube scellé à 100°, soit avec de l'hydrazine pure, soit avec de l'hydrazine mélangée d'acétate de soude, en quantité telle que la solution contienne 1/3 d'équivalent d'alcali par litre, c'est dans ce dernier cas que la réaction est la plus nette ; lorsqu'elle est poussée à son terme, à 100°, ce qui exige une douzaine d'heures, elle donne lieu à une absorption d'un atome d'oxygène, et à un dégagement d'un atome d'azote, de telle sorte que le volume gazeux ne change pas. Les mêmes rapports de volume ont été observés pendant toute la durée de l'expérience ; ils ont été obtenus également avec ceux poussés seulement à la moitié de sa limite, poussés au tiers, et même seulement au sixième ; le dernier essai a été réalisé à froid vers 15°, dans l'espace d'un jour. Dans ces conditions, il se sépare des liqueurs un composé huileux, incristallisable, qui répond aux propriétés de la diphénylhydrazine $C^{12}H^{12}Az^2$; toutefois l'analyse n'a pas été faite. Sa formation explique bien la réaction observée:

$$2\,C^6H^8Az^2 + O^2 = C^{12}H^{12}Az^2 + 2\,H^2O$$

La phénylhydrazine pure et anhydre renfermée dans un ballon scellé avec de l'oxygène, et chauffé à 100°, se décompose d'une manière différente. Elle a absorbé, dans les mêmes conditions, une dose d'oxygène un peu supérieure à un atome, et dégagé un volume d'azote qui surpassait de près de moitié celui de l'oxygène. Elle se rapproche donc par là d'une élimination totale, probablement par suite de la formation de produits de plus en plus condensés, produits résineux insolubles dans l'eau et incristallisables.

La phénylhydrazine pure attire l'humidité de l'air, et quelques gouttes placées au fond d'un verre cristallisent au bout de quelques heures en beaux cristaux lamelleux, pourvu que la température ambiante soit inférieure à 22°. On l'obtient également, si l'on sature d'eau la phénylhydrazine, en y ajoutant, par exemple, un peu moins de la moitié de son volume d'eau, et en abandonnant la liqueur dans une assiette à l'évaporation spontanée ; le tout se change en magnifiques cristaux brillants et incolores, au moment de leur apparition, mais qui ne tardent pas à jaunir sur les bords, puis à prendre une teinte orangée par suite de leur oxydation lente. Cependant, la masse principale subsiste pendant plusieurs jours. Ces cristaux fondent à + 24°. Ils paraissent avoir été confondus jusqu'ici avec la phénylhydrazine anhydre, à laquelle on attribue un point de fusion de 23°. En réalité elle fond à + 17°, 5.

On obtient du premier coup l'hydrate phénylhydrazine, en ajoutant à 10 cc. de la base anhydre 0 c. c. 9 d'eau ; l'eau s'y dissout d'abord, puis le mélange se prend en une masse cristalline qui durcit rapidement. Dans le cas ou il demeure liquide et surfondu, il suffit d'y ajouter un cristal déjà formé pour faire cesser la sursaturation ; cet artifice s'applique également aux mélanges plus hydratés, et renfermant par exemple pour 2 parties d'alcali, un poids voisin d'une partie d'eau. Quelque soit le mode de préparation, il convient d'exprimer les cristaux entre deux feuilles de papier buvard. Quand ils sont aussi purs que possible, on en fait l'analyse élémentaire. Dans ces conditions, les résultats trouvés ont conduit à la formule :

$$2\,C^6H^8Az^2\,H^2O$$

La chaleur de formation a été déterminée, soit en dissolvant dans la même quantité d'eau pure, 30 parties, par exemple, d'une part l'hydrate, d'autre part un poids équivalent de phénylhydrazine pure ; soit en faisant les mêmes opérations en employant HCl étendu comme dissolvant. Les mêmes opérations comparatives ont été faites avec la phénylhydrazine liquide (surfondue), et avec cet alcali cristallisé à la même température, ce qui en fournit la chaleur de fusion. On a trouvé ainsi :

Phenylhydrazine liquide $C^6H^8Az^2$ + eau à 16°	+ 0 cal.51 ; à 21° + 0,29
— cristallisée à 17°	— 2 16
Hydrate $2C^6H^8Az^2$ à 16	— 7 40
Phenylhydrazine liquide + HCl à 16°	+ 8 70
— cristallisée	+ 6 08
Hydrate cristallisé + 2HCl	9 00

D'où l'on déduit :

Chaleur de fusion moléculaire de la phénylhydrazine	— 2 cal.67 et — 2,62
— de combinaison de l'eau et de la phénylhydrogène $2C^6H^8Az^2 + H^2O$, les composés étant liquides	+ 8 42 et — 8,40
Chaleur de combinaison de l'eau liquide et de la phénylhydrazine cristallisée	+ 3 08 et + 3,16
Les deux composants cristallisés ensuite	+ 1 55
L'union des deux composants liquides formant un composé liquide surfondu a donné par action immédiate. + 0 cal. 37, d'où chaleur de fusion de l'hydrate	+ 8 04

Ces nombres se rapportent à un hydrate bien cristallisé, au sein d'un dissolvant soigneusement purgé de toute trace liquide, et formé depuis un certain temps. Mais on obtiendrait des valeurs différentes, ainsi que le démontre l'expérience, si l'on essayait de le préparer par synthèse directe, et si l'on opérait sur un hydrate récemment obtenu, ou récemment refondu, en raison de l'état de

transformation incomplet qu'il présente dans ce premier moment. M. Berthelot a étudié aussi la formation des sels.

Le chlorhydrate donne 8 cal. 19. Le sulfate dégage 9 cal. 40, le bisulfate 19 cal. 39, l'acétate 5 cal.13, le biacetate 6 cal.39. La phénylhydrazine n'attire pas l'acide carbonique de l'air, même en présence de l'eau. Son chlorhydrate mélangé à du carbonate de soude dissous, ne donne lieu d'abord à aucun dégagement ; mais il se forme au bout d'un certain temps des bulles. Au contraire, le mélange de chlorhydrate et du bicarbonate de soude dissous, produit une vive effervescence. Pour mesurer la réaction, il faut opérer en présence d'un volume d'eau capable de dissoudre la totalité du gaz carbonique. En admettant une réaction totale, comme il arrive pour le sel ammoniacal, on obtient les nombres s'appliquant à des corps dissociés :

$$2\ C^6\ H^8\ Az^2 \text{ dissous} + CO^2 \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots + 4 \text{ cal. } 8$$

Entre la formation du sulfate et celle du chlorure, la différence : 9,40 — 8,19 = + 1,21 est de l'ordre de grandeur de celles qui caractérisent les sels alcalins stables ; mais la différence entre l'acétate et le chlorure (+30) est notablement plus forte, ce qui répond à l'état dissocié du premier sel ; l'écart croit surtout, lorsqu'on passe aux carbonates (3,1 pour le bicarbonate ; 3,8 pour le carbonate ordinaire), conformément à ce qui arrive pour l'ammoniaque et pour les oxydes métalliques alcalins. Aussi, lorsqu'on mélange la dissolution du chlorhydrate ou du sulfate de phénylhydrazine avec celle de l'acétate de soude, il se produit une absorption de chaleur très notable, et cette absorption est beaucoup plus marquée avec les carbonates alcalins.

Toutes ces expériences vérifient de nouveau une loi établie par une multitude d'expériences thermiques sur les sels dissous, à savoir ; que l'acide fort s'unit à la base forte en formant en totalité, ou à peu près, le sel le plus stable en présence de l'eau, lequel est en même temps celui dont la formation à l'état solide dégage le plus de chaleur. Par suite de la constitution de ce sel au sein de la liqueur, l'acide faible reste ainsi en présence de la base faible, de façon à constituer le sel le plus dissocié, et de cet accroissement de dissociation résulte une absorption de chaleur considérable, dont la valeur numérique démontre l'existence d'une réaction à peu près totale.

— Impuretés de l'aluminium industriel. Note de M. H. Moissan.

Les impuretés de l'aluminium industriel signalées jusqu'ici sont au nombre de deux : le fer et le silicium. Le fer provient du minerai des électrodes et des creusets ; le silicium résulte en partie des électrodes et des creusets, mais surtout de l'alumine employée. La présence de ce métalloïde semble difficile à éviter. Bien que, dans certains cas, la présence de ce corps simple ne présente aucune action nuisible, on peut en éliminer une certaine proportion par une simple fusion du métal sous une couche de fluorure alcalin. Mais en dehors du silicium et du fer, il existe couramment dans l'aluminium du commerce, deux autres impuretés qui n'ont pas été signalées jusqu'ici. (Voir plus haut, p. 660, fig. 50, *Expérience de Langley*, et p. 632, fig. 8, *Mémoire de* 1892, de Knutt Styffe). Ce sont l'azote et le carbone ; lorsqu'on traite l'aluminium industriel par une solution de potasse très pure, 6,10 °/₀, le metal est rapidement attaqué, il se dégage de l'hydrogène et une très petite quantité de vapeur ammoniacale, reconnaissable par le réactif de Nessler. Il ne tarde pas à se former avec ce réactif une coloration, puis un précipité abondant. (Cette expérience devrait être refaite dans un courant d'hydrogène pour éviter la présence de l'azote de l'air. Car, il se peut que ces vapeurs ammoniacales proviennent de l'action de l'hydrogène naissant sur l'azote de l'air).

Lorsqu'on fait passer un courant d'azote dans de l'aluminium en fusion, on le sature de ce gaz, et le métal obtenu présente une petite diminution dans sa charge à la rupture et dans son allongement. M. Mallet, professeur à l'Université de Virginie, avait déjà indiqué en 1876 un azoture d'aluminium.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique ou d'acide iodhydrique bien exempt d'oxygène sur de l'aluminium, on obtient un résidu gris, qui brûle dans l'oxygène, en donnant de l'acide carbonique, c'est du carbone dont la proportion peut varier de 0,104. 0,108. 0,080 °/₀ d'aluminium. La présence du carbone dont l'aluminium a pour effet de diminuer la charge de rupture et d'allongement ; pour constater ce fait, il suffit de comparer un lingot d'aluminium fondu à un lingot dans lequel on a fait dissoudre du carbure d'aluminium cristallisé. Outre ces impuretés, M. Moissan a reconnu la présence de l'alumine, et des cristaux très nets de borure de carbone, reconnaissables au microcospe. Le bore provenait de l'acide borique qui avait servi à agglomérer le charbon des électrodes.

— Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé. Note de M. Moissan.

Des nacelles de charbon remplies d'aluminium sont placées dans le tube de charbon du four électrique traversé par un courant d'hydrogène. Chaque nacelle contient environ 15 à 16 grammes d'aluminiun; on chauffe pendant cinq à six minutes avec un courant de 300 ampères et 65 volts ; on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène ; on obtient ainsi un culot sur lequel on remarque une trace de rochage, et l'intérieur présente des cristaux pailletés jaunes brillants. On sépare les cristaux de l'excès d'aluminium, en traitant par HCl concentré dans un tube entouré d'eau glacée pour favoriser l'élévation de la température. On opère le plus rapidement possible, on lave ensuite à l'eau glacée, puis à l'alcool et à l'éther.

Le produit ainsi obtenu est un carbure d'aluminium cristallisé en forme d'hexagones réguliers présentant une certaine épaisseur. Sa densité prise dans la benzine est égale à 2,36. La température la plus élevée que puisse produire l'arc électrique le décompose. Le chlore attaque ce carbure au rouge sombre, le brome réagit vers 700; l'iode ne paraît pas avoir d'action, même au rouge vif. L'oxygène au rouge sombre ne l'attaque que superficiellement, à cause de la production d'aluminium qui forme un enduit protecteur ; le soufre à la même température l'attaque vivement avec production de sulfure d'aluminium et de sulfure de carbone. L'azote et le phosphore sont sans action au rouge

sombre. Le permanganate de potasse sec, légèrement chauffé avec le carbure d'aluminium, l'attaque vivement. Le bichromate de potasse et l'acide chromique le brûlent au rouge sombre ; le chlorate et l'azotate de potasse sont sans action. L'acide nitrique fumant ne réagit ni à chaud, ni à froid, mais l'addition d'eau détermine l'attaque du produit en quelques instants. L'acide chlorhydrique ne l'attaque bien qu'en présence de l'eau, l'acide sulfurique est réduit à l'ébullition. La potasse en fusion réagit très énergiquement à une température voisine de 300° ; au contraire, les carbonates alcalins au rouge vif ne produisent qu'une décomposition incomplète.

La réaction la plus curieuse est celle de l'eau. Il n'y a pas, comme avec les carbures métalliques jusqu'ici connus, formation d'acétylène, mais de méthane CH^4.

Le carbure d'aluminium répond à la formule C^3Al^4.

— Du lieu de production du mécanisme des souffles entendus dans les tuyaux qui sont le siège d'un écoulement d'air, par M. A. Chauveau.

— Application de la pomme de terre dans l'alimentation du bétail. Production de la viande ; par M. Aimé Girard.

La coutume très ancienne de faire intervenir accidentellement la pomme de terre dans l'alimentation du bétail, se pratique dans certaines provinces de France. Mais c'est sans règle et sans compte que cette intervention a eu lieu jusqu'à présent; aussi est-ce pour établir la valeur de la pomme de terre comme aliment que les recherches faisant l'objet de cette Note ont été entreprises. C'est à l'état cuit que cet aliment a été employé. On a opéré comparativement avec des betteraves, et ces dernières présentaient une composition telle, qu'au point de vue des matières sèches considérées comme nutritives, 100 kil. de betteraves équivalaient à 50 kil. de pommes de terre.

Dans ces conditions, la ration normale a été, par tête et par jour :

1° — Pour les bœufs, de 50 kil. de betteraves ou de 25 kil. de pommes de terre cuites, enrobées dans 5 kil. de menue-paille, 7 kil. 500 de foin, et 30 grammes de sel;

2° — Pour les moutons, de 4 kil. de betteraves ou 2 kil. de pommes de terre cuites, enrobées dans 0 kil. 500 de menue-paille et 0 kil. 750 de foin et 30 grammes de sel.

Quant à la grande ration, elle a été constituée, en portant à 30 kil. de pommes de terre pour les bœufs, et à 3 kil. pour les moutons, la proportion de foin, de la menue-paille, etc., ne subissant d'ailleurs aucun changement.

Les expériences ont été faites sur trois lots de bœufs, pendant soixante jours.

Or, il résulte des preuves données par l'expérience, que si la ration est normale, c'est au bénéfice de l'alimentation à la pomme de terre une différence de 0 kil. 308 dans l'augmentation par tête et par jour du poids vif ; si la ration est d'un cinquième en pommes de terre, cette augmentation s'élève jusqu'à 0 kil. 520.

Pour les moutons, les résultats ont été singulièrement remarquables ; en cent seize jours, des moutons de 35 kil. ont augmenté de 15 kil 580 en poids vif; leur poids a augmenté de moitié. L'alimentation à la pomme de terre crue fournit des résultats inférieurs à ceux auxquels aboutit l'emploi de la pomme de terre cuite.

Quant au rendement net en viande et la qualité de la viande, l'emploi de la pomme de terre cuite a donné des résultats inespérés. Le rendement ordinaire des bœufs à étable ne dépasse pas 53 à 56 °/₀, tandis qu'avec la pomme de terre il s'est élevé à 59,17 °/₀, et même 60,19. Pour les moutons, le rendement en viande nette a été jusqu'à 51 °/₀; il était à la sortie du troupeau, avant l'alimentation à la pomme de terre, de 41 °/₀; c'est chose rare d'ailleurs que de voir le rendement de 50 °/₀ dépassé.

Quant à la qualité de la viande, elle était absolument supérieure, de l'avis des personnes qui l'ont goûtée.

Au point de vue économique, voici les données à peu près exactes par tête :

Pour les bœufs nourris	à la betterave à		45 fr.	28
	à la pomme de terre	ration normale	104	83
		grande ration	81	10
Pour les moutons nourris à la pomme de terre		ration normale à	5	50
		grande ration	4	94

Il résulte de ces chiffres que c'est la ration normale qui donne les bénéfices les plus grands.

— M. Armand Gautier présente son ouvrage intitulé : « *La Chimie de la cellule animale.* »

Il accompagne cette présentation d'une Note où il expose ses vues sur la fonction à la fois anaérobie et aérobie de la cellule. Il y a là de quoi contenter tout le monde. M. Gautier est sûr de ne pas se tromper, car le fond de la cellule est anaérobie et le haut est aérobie. L'auteur en tient toujours pour son hydratation des matières albuminoïdes produisant de l'urée. C'est une idée fixe que tous les faits connus contredisent, mais cela n'y fait rien. C'est son idée, et il ne s'en départira pas. Et puis, M. Gautier arrange la chimie de la cellule à sa manière ; du reste, ce chimiste a tout vu, et il n'y a pas une chose qu'il n'ait faite : exemple, la découverte des ptomaïnes quinze ans après Selmi ; pour lui, la chimie n'a pas de secrets, il n'est rien qu'il n'ait étudié ou plutôt expliqué à sa façon. Décidément, M. Gautier est un homme très fort.

— Sur la distribution géographique des Cyrtondrées. Note de M. E. Drake del Castillo.

En général, l'habitat des plantes de chaque espèce de cyrtondrées est assez restreinte et, sauf de rares exceptions, l'aire la plus vaste qu'une espèce puisse couvrir s'étend à peine plus loin que du Népaul à l'Assam inclusivement, ou de la Péninsule de Malacca à l'extrémité de Java. Les espèces sont très voisines les unes des autres. Quant aux cyrtondrées européennes, il est assez curieux que, pour les retrouver, on soit obligé de faire un énorme saut de l'Inde aux Balkans et, de là, dans les Pyrénées. Ce phénomène de disjonction prouverait-il que les *Ramondia* sont des restes

d'une antique flore existant à une époque à laquelle nos climats étaient plus chauds et plus humides.

— M. Haton de la Goupillière fait hommage à l'Académie d'une brochure dans laquelle il a envisagé la recherche de la courbe de potentiel minimum.

— M. Sappin-Trouffy soumet à l'Académie un Mémoire « Sur les Urédinées. »

— M. Ch. Decagny adresse une Note intitulée : « Sur la formation de la plaque nucléaire et l'orientation des fils du fuseau chez les végétaux. »

— M. A. Cote adresse la description d'un moteur « applicable à l'industrie, à l'agriculture et à la locomotion. »

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui adresser une liste de deux candidats pour la chaire d'anatomie comparée, laissée vacante au Muséum d'histoire naturelle, par le décès de M. Pouchet.

— Sur l'intégration algébrique des équations différentielles linéaires. Note de M. Painlevé.

— Sur une classe de polynomes décomposables en facteurs linéaires, par M. Moutard.

— Recherches expérimentales sur le matériel de la batellerie. Note de M. J.-B. Mas.

— Sur l'élasticité de torsion d'un fil oscillant. Note de MM. G. Berson et H. Bouasse.

— Sur les radiations calorifiques comprises dans la partie lumineuse du spectre. Note de M. Aymonnet.

— Réception des sons. Note de M. Henri Gilbault.

— Sur les gammes enharmoniques. Note de M. A. de Bertha.

— Sur une application des rayons cathodiques à l'étude des champs magnétiques variables. Note de M. Albert Hess.

— Détermination de la forme des courants périodiques en fonction du temps, au moyen de la méthode électro-chimique. Note de M. P. Janet.

— Transformateur de courant monophasé en courants polyphasés. Note de M. Désiré Korda.

— Recherches sur l'action qu'exercent les molybdates acides de soude et d'ammoniaque sur le pouvoir rotatoire de la rhamnose (isodulcite). Note de M. Gernez.

Il résulte de cette note que de faibles additions de molybdates déterminent un accroissement relativement grand de la rotation ; il suffit de 1/12 du poids moléculaire pour amener la rotation de 1°,14' à 2°,11 ; mais des poids de sels égaux produisent ensuite des effets non moins prononcés.

— Sur le changement de signe du pouvoir rotatoire. Note de M. Albert Colson.

L'auteur a signalé la variation considérable de pouvoir rotatoire de certains composés organiques, pouvant même changer de signe sous l'influence de fortes variations de température. M. Lebel a confirmé ces conclusions, et ayant opéré sur de l'oxyde d'isobutylamyle, il avait pensé que ce phénomène serait dû à une condensation par le froid des molécules liquides. M. Ramsay, qui avait découvert ce fait de la condensation par le froid, a reconnu que l'oxyde d'isobutylamyle ne subit aucune déformation par le froid et reste simple. Il semble donc acquis que les variations de pouvoir rotatoire signalées résultent d'une propriété physique de la matière, ainsi que l'auteur l'avait affirmé. Pour M. Lebel, ces changements s'expliqueraient par des liaisons atomiques qu'il suppose de moins en moins mobiles, au fur et à mesure que la température s'abaisse; aux températures elevées, les liaisons deviennent mobiles, et alors le pouvoir rotatoire tend à devenir constant.

Au point de vue théorique, on ne connaît pas de relation entre le pouvoir rotatoire et le mouvement des atomes. Les variations du pouvoir rotatoire ne peuvent-elles pas être rapportées à d'autres causes physiques mieux connues que les mouvements internes des molécules.

Pour cela, l'auteur a pris de l'acétate d'amyle actif bouillant à 139°. Après rectification sur l'anhydride acétique pour enlever les traces d'eau, il a fait deux parts du produit : l'une reste intacte, l'autre est additionnée de 1 °/₀ d'anhydride acétique; en observant séparément ces deux portions au polarimètre, on trouve pour une longueur de 0m20, à des températures comprises entre — 4° et + 100°, des déviations qui sont :

	— 4°	+ 16	+ 60°	+ 78°	+ 100°
Pour l'acétate intact.....................	0°55′	1°2′	1°20′	1°24′	1°24
Pour l'acétate mélangé	1°6	1°4	»	1°8	»

L'acétate d'amyle exempt d'anhydride paraît présenter tous les caractères de la *congélation interne* de M. Lebel; mais une petite quantité d'anhydride acétique vient détruire les effets de la température, et donner au pouvoir rotatoire une valeur constante différente de celle que l'on constate vers 100°. La congélation interne serait donc ici détruite, et l'on ne voit pas pourquoi. Au contraire, connaissant la facile décomposition des éthers acétiques, et les phénomènes d'équilibre constatés sur ces corps par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, il semble probable que l'éthérification, plus facile à 100° qu'à 0°, est toujours limitée, et qu'entre les trois corps, acide, alcool, eau, il existe pour chaque température un équilibre déterminé, accusé par une valeur correspondante du pouvoir rotatoire. On comprend alors qu'un excès d'anhydride acétique, absorbant l'eau, donne de la stabilité à la molécule provoquant un équilibre stable.

Pour confirmer ses conclusions, M. Colson a répété l'expérience sur un éther acétique qui soit en même temps un anhydride acide, tel que l'éther acétylmalique. Une partie de cet éther a été additionnée d'anhydride acétique et l'autre était intacte. Ces deux parties chauffées de 18° à 60° ont donné à peu près les mêmes pouvoirs rotatoires. La variation a été pour la première de — 1°,8' à — 1°,32 et, pour la seconde, de — 1°,10' à 1°,29.

Il faut remarquer une chose, c'est que dans le cas de l'éther amylacétique, l'expérience a porté sur une variation de température allant de — 4° à 100°, c'est-à-dire sur une étendue thermométrique de 104°, et la variation, qui n'a pas été continue et constante, a été de 27'. Dans le cas de

l'éther acétylacétique, l'étendue de température a été de 42° — et la variation a été de 24' —. Sur une si courte étendue, la variation a été, je le constate, presque aussi grande que pour l'éther amylacétique. Quant à l'action de l'anhydride acétique, on ne peut rien dire, car M. Colson lui-même ne peut certifier la pureté de son produit. En outre, il faut remarquer que l'éther amylacétique est un liquide, tandis que l'éther acétylmalique est un solide, ce qui implique que le second a beaucoup de chance pour être plus pur, c'est-à-dire plus privé des éléments constituants, eau, alcool, qui peuvent s'y trouver mélangés. On peut donc être à peu près certain que cet éther ne contient qu'un seul corps, tandis que l'éther amylique peut en contenir d'autres, ou un autre, ce qui peut apporter les modifications constatées dans le pouvoir rotatoire, et l'anhydride acétique peut avoir pour effet de détruire ce ou ces composés, ou de les transformer en produits n'ayant pas de pouvoir rotatoire. En chimie minérale, ne se présente-t-il pas des exemples de corps qui restent unis à d'autres, de telle sorte que les moyens de purification employés ne peuvent les éliminer; de même, en chimie organique, le même fait se présente très souvent.

— Sur le spectre des lignes du soufre et sur sa recherche dans les composés métalliques. Note de M. A. de Grammont.

L'auteur ayant observé certains groupes de raies fines, se détachant faiblement sur la partie verte du spectre, et dont les longueurs d'onde coïncidaient avec celles des principales lignes du spectre dit : « secondaire » du soufre, a relevé ces raies dans les sulfures métalliques, et il a pu ainsi reconnaître de faibles quantités de soufre dans le sélénium donné commercialement comme pur.

— Nouvelles recherches sur les boracites bromées. Note de MM. G. Rousseau et Allaire.

Deux boracites bromées de fer et de zinc ont été décrites déjà par les auteurs. Ces corps ont été obtenus par l'action de vapeurs de brome sur un mélange de métal et de boronatrocalcite chauffé au rouge.

Cette méthode est générale; on peut aussi obtenir ces boracites, en chauffant un mélange à parties équimoléculaires de bromure de sodium, de bromure du métal dont on veut préparer la bromo-boracite, et d'une petite quantité de borax fondu et d'acide borique vitreux.

De cette manière ont été préparées : 1° — La bromoboracite de magnésium, qui cristallise en cubes et en tétraèdres incolores;

2° — La boracite bromée de zinc $6ZnO\ 8\ Bo^2\ O^3\ Zn\ Br^2$. Cette boracite est constituée par un mélange de tétraaèdres, de dodecaèdres, et de cubes ;

3° — Boracite bromée de cadmium $6CdO8Bo_2O^3$; $CdBr^2$, elle cristallise en tétraèdres et dodecaèdres incolores ;

Enfin les bromoboracites de manganèse, de cobalt et de nickel.

— Influence de la pression sur la combinaison de l'hydrogène et du sélénium. Note de M. Pelabon.

Il résulte de cette Note que la pression accroît très légèrement la quantité d'acide sélénhydrique produit à une certaine température ; que de plus, c'est à la température la moins élevée que cette influence se fait sentir davantage.

— Sur la substitution de radicaux alcooliqués liés au carbone et à l'azote. Note de M. Matignon.

Il s'agit dans cette Note d'une question de priorité autre MM. Stohmann et Langbein et M. Matignon, au sujet d'une loi relative aux chaleurs de combustion des composés, dans lesquels une substitution est liée à l'azote, chaleurs de combustion qui seraient plus grandes que celle donnée par les substitutions liées au carbone.

Au sujet de cette Note, M. Berthelot fait remarquer qu'il avait déjà en 1863 distingué la chaleur de formation des composés éthérés, qu'il appelle corps secondaires, et de leurs isomères qu'il appelle corps unitaires. C'est ce qui se présente pour la méthylaniline et la toluidine, qui sont isomériques; mais l'une, véritable éther substitution dans le résidu amide, tandis que la toluidine n'est pas un éther ; le méthyle est substitué d'abord dans le phényle pour constituer le toluène, qui à son tour se lie à l'azote de l'ammoniaque. En somme, la méthylaniline est une amine secondaire, et la toluidine une amine primaire.

— Sur la picéine, glucoside des feuilles de Sapin épicéa. Note de M. Tanret.

La précipitation des glucosides par des sels neutres, suivie d'un traitement par des solvants appropriées, est un mode de préparation que l'auteur a déjà indiqué pour les vincétoxines, et l'aurantiamarine. Ce procédé est susceptible d'une certaine généralisation ; appliqué en effet aux feuilles de sapin épicea (pinus picea), il a permis d'en retirer plusieurs glucosides nouveaux, dont l'un, la picéine, fait l'objet de la présente Note.

On traite des ramilles finement hachées par de l'eau bouillante additionnée de 5 grammes de bicarbonate de soude par kilogramme. Après quelques instants d'ébullition, et un repos de 24 heures, on précipite par le sous-acétate de plomb, puis par l'acétate de plomb ammoniacal. On ne garde que le dernier précipité qu'on précipite par SO^4H^2, puis on neutralise exactement par la magnésie, et l'on évapore en sirop clair. On dissout dans celui-ci encore chaud le tiers de son poids de sulfate de magnésie, puis on épuise à l'éther acétique. Quand ce dernier s'est éclairci par repos ou par agitation avec du bicarbonate de soude, on le distille ; on reprend le résidu par de l'alcool, on l'évapore de nouveau à siccité pour chasser complètement l'éther, puis on reprend ce résidu par l'alcool, et l'on évapore à siccité pour chasser l'excès d'éther, puis on le redissout, ou simplement même on le délaie dans son poids d'alcool absolu chaud. La liqueur se prend bientôt en une masse pâteuse, que l'on essore à la trompe et lave à l'alcool absolu. Celui-ci entraîne des glucosides amorphes. Quant au résidu, on le redissout dans l'alcool absolu bouillant ou dans l'eau bouillante, et l'on obtient une superbe cristallisation de *picéine*.

La *picéine* anhydre ou hydratée cristallise en aiguilles prismatiques soyeuses solubles dans 1 partie d'eau bouillante, et dans 50 p. d'alcool à 15° dans 20 p. d'alcool à 70°, 68 d'alcool à 90° et 534 p.

d'alcool absolu à froid (15°), 33 p. d'alcool absolu bouillant et 123 p. d'éther acétique à 15°. Elle est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Sa saveur est amère. La picéine est levogyre : $\alpha_D = - 84°$ en solution dans l'eau et $\alpha_D = - 78°$ en solution dans l'alcool à 70°. La picéine anhydre fond à 194°.

Sous l'influence de l'émulsine, la picéine se dédouble en glucose et picéol, $C^8H^8O^2$. Les acides étendus produisent le même dédoublement. L'acide sulfurique concentré la colore à peine en brun rougeâtre, ce qui la distingue de la coniférine, qui donne une coloration violette intense. La picéine n'est précipitée ni par le tannin, ni par l'acétate de plomb, mais l'acétate de plomb ammoniacal la précipite, en donnant un composé répondant à la formule $C^{14}H^{14}PbO^7$. Le sulfate de magnésie la précipite de ses solutions sans s'y combiner. La picéine est soluble dans l'eau, à la faveur d'autres glucosides amorphes qui l'accompagnent dans l'épicéa. Avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, elle donne un éther tétracétique $(C^{14}H^{10}O^3)(C^2H^4O^2)^4$. Cet éther, qui est cristallisé et soluble dans l'éther, fond à 170°. La picéine est donc en même temps éther et alcool.

Le picéol fond à 109°; il est soluble dans 100 p. d'eau à 15°, et 14 d'eau bouillante. Il est coloré en violet intense par le perchlorure de fer. Le picéol se comporte comme un phénol monocétonique; son composé barytique répond à la formule $(C^8H^8O^2)^2BaO$, et son éther benzoïque qui fond à 134° a la formule $(C^8H^8O)(C^7H^6O^2)$.

— Sur la présence de l'hydrogène et de l'hydrogène protocarboné dans l'azote résiduel du sang. Note de M. A. de Saint-Martin.

— Action de l'acide sulfurique sur le camphène. Note de MM. G. Bouchardat et Lafont.

Quand on traite le camphène, comme les térébenthènes et les terpilènes, par l'acide sulfurique concentré, l'action est moins violente qu'avec ce dernier. On ajoute goutte à goutte au camphène inactif par compensation, le dixième de son poids d'acide sulfurique monohydraté. On refroidit pour éviter les actions secondaires, et en particulier la formation des polymères. L'acide sulfurique donne aussitôt, avec le camphène solide, un liquide homogène à peine coloré, sans séparation de matières résineuses, acides bruns que l'on rencontre en opérant sur les térébenthènes ou les cétones. Après un contact de 24 heures, le produit a été agité et lavé à grande eau. Les combinaisons formées primitivement par l'union de l'acide sulfurique et du carbure sont en grande partie détruites par l'eau. Cependant, ces eaux de lavage contiennent une petite quantité d'un acide sulfoconjugué. L'acidité de ces eaux, dans le cas le plus favorable, n'a été que des trois quarts de l'acidité correspondant à l'acide sulfurique ajouté. Le sel de baryte de l'acide ainsi formé étant très peu soluble, se précipite avec l'excès de sulfate de baryte. Il est très facilement décomposable par l'eau, l'eau alcaline surtout, de même que les sels correspondants de soude et de potasse.

Le résidu de l'évaporation finit par noircir et ne donner que de l'acide sulfurique et des sulfates ; pendant l'évaporation, il se dégage une odeur intense de camphre.

Les eaux de lavage acides saturées par un excès [de soude et distillées, donnent de l'eau qui entraîne un produit cristallin insoluble dans l'eau, constitué par du *bornéol de camphène inactif*, fusible à 210°, donnant par oxydation un camphre inactif. Ce bornéol $C^{20}H^{18}O^2$ provient de la décomposition par l'alcali d'un acide camphénosulfurique, qui semble être le produit normal de l'action de l'acide sulfurique sur le camphène.

La partie huileuse surnageant sur les eaux acides a été soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau, qui en entraîne les deux tiers, environ 100 gr. pour 165 de camphène mis en réaction. C'est du camphène inaltéré, contenant des traces de bornéol.

L'huile privée de camphène est très épaisse ; elle abandonne une abondante cristallisation, que l'on isole par essorage et cristallisations dans l'éther, qui la dissout abondamment. Les cristaux obtenus de la solution éthérée sont en trémies d'apparence rhomboédrique, ou en longs prismes cannelés à face brillante et à cassure vitreuse. Ils répondent à la formule $C^{40}H^{34}O^2$. Ils fondent à 90°-91°, et distillent à 322° sous la pression normale, sans notable décomposition. Le brome forme avec ce corps un produit d'addition peu stable. Le perchlorure de phosphore est sans action à froid sur ses solutions dans l'éther de pétrole. Les solutions d'acide chlorhydrique saturées à 0° n'agissent pas sensiblement sur ce corps à 100° ; à 150°, elles le transforment en chlorhydrate de camphène $C^{20}H^{17}Cl$. L'acide nitrique concentré l'attaque difficilement en donnant du camphre inactif $C^{20}H^{16}O^2$; l'acide nitrique en solution concentrée dans l'acide acétique l'oxyde en donnant le même camphre. L'anhydride acétique est presque sans action ; à 200°, il y a formation d'un peu de camphène. Toute ces réactions indiquent que c'est l'éther mixte du bornéol de camphène inactif $C^{20}H^{16}(C^{20}H^{18}O^2)$. Les huiles qui imprègnent les cristaux de ce corps contiennent un peu de camphène, du bornéol de camphène, et surtout des huiles passant de 206 à 218°, donnant des cristaux identiques aux précédents. Les fractions supérieures incristallisables contiennent des corps donnant à l'analyse des chiffres intermédiaires entre $C^{40}H^{32}$ et $C^{40}H^{34}O^2$. Elles renferment un peu du polymère et elles sont vivement attaquées par l'acide nitrique, et donnent un camphre par oxydation prolongée, camphre provenant de l'oxydation de l'éther $C^{40}H^{34}O^2$.

— Sur les dérivés bromés de l'éthylène perchloré. Note de M. A. Besson.

La théorie permet de prévoir l'existence de chlorobromures du type C^2X^4, présentant les compositions C^2Cl^3Br $C^2Cl^2Br^2$ et C^2ClBr^3. Le premier de ces corps n'a pas été signalé. M. Bourgoin a indiqué un corps représentant la composition du second, et Denzel a préparé le dernier de ces corps.

Pour obtenir ces chlorobromures, l'auteur fait réagir le bromure d'aluminium sur l'éthylène perchloré; le bromure doit être ajouté en petite quantité. La réaction est faite au bain-marie dans un gaz inerte. Quand elle est terminée, on traite par l'eau pour enlever le chlorure d'aluminium, puis on filtre à la trompe, on sépare les eaux de lavage, et l'on sèche le liquide restant sur du chlorure de calcium. On distille dans le vide, pour empêcher la décomposition des produits les plus bromés, on recueille la partie qui passe jusqu'à 100° ; puis on peut fractionner cette portion à l'air. On

obtient ainsi : 1° Un liquide distillant de 145° à 148°, répondant à la formule C^2Cl^3Br. Ce composé est un solide blanc sublimable sans décomposition dans le vide; cette sublimation commence à se produire à 100°, en donnant de petits cristaux prismatiques, mais elle ne devient active que vers 125°. Il fond à 170-180°, mais avec décomposition partielle, et mise en liberté de brome; densité 2,44 à 18°. Ce corps dont la composition est représentée par $C^2Cl^3Br^3$, n'avait pas encore été obtenu ;

2° Un liquide distillant à 169-171° répondant à la composition $C^2Cl^2Br^2$. Ce liquide se solidifie sous l'action du froid, en donnant un corps fusible à + 1° + 2° de densité égale à 2,35 à + 15 .

M. Bourgoin aurait obtenu un corps répondant à la même formule, en faisant réduire le chlorobromure $C^2Cl^4Br^2$ par l'aniline à 100°, ce chlorobromure ayant été obtenu par l'action du chlorure sur le bromure d'acétylène $C^2H^2Br^4$. Mais, comme M. Bourgoin ne donne aucune constante physique, et qu'il dit seulement que tout est fondu à 0°, tandis que le corps obtenu par l'auteur de la présente note ne se liquifie pas dans la glace fondante, les deux composés semblent ne pas être identiques, et ces deux corps peuvent être des isomères, ainsi que le représentent les schémas suivants :

$$\begin{matrix} C = Cl^2 \\ \| \\ C = Br^2 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C = ClBr \\ \| \\ C = ClBr \end{matrix}$$

La fixation du brome sur $C^2Cl^2Br^2$ se produit encore à la lumière solaire, mais elle est beaucoup plus lente qu'avec C^2Cl^3Br; il en résulte un corps blanc sublimable dans le vide sans décomposition vers 150°, fusible sans décomposition vers 194° à 195°. Sa composition est représentée par C^2Cl^2Br. On a déjà décrit un corps fondant vers 180° ayant la même composition; ce sont donc deux isomères. L'ozone agit sur $C^2Cl^2Br^2$, mais plus difficilement que sur C^2Cl^4. A une température de 50°, il se dégage $COCl^2$, mais il ne se forme pas de $COBr^2$, car le brome mis en liberté réagit sur $C^2Cl^2Br^2$, et donne le corps $C^2Cl^2Br^4$. Ce corps cristallisé laisse un liquide rappelant l'odeur du chlorure de trichloracétyle, et contient une partie distillant vers 150°, que l'eau décompose en un produit blanc déliquescent à réaction acide, sublimable dans le vide sans décomposition. Il correspond à la formule $CClBr^2$ — $COOH$; il faut donc admettre que le corps dont il dérive est $CClBr^2$ — $COCl$. Demole a pu fixer directement l'oxygène à une température qui ne dépasse pas 55° sur l'éthylène bibromé, et a obtenu le corps CH^2Br — $COBr$.

— Sur de nouvelles combinaisons organo-métalliques. Note de M. G. Périer.

Le chlorure d'aluminium se combine à un certain nombre de composés aromatiques, pour former des corps de la formule générale $(R)^2Al^2Cl^6$; (R) désignant une acétone, uu chlorure d'acide, un éther, une amine, une amide, et leurs produits de substitution.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de 2 molécules d'acétanilide et de 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre récemment préparé, il se produit une vive réaction, on obtient un liquide homogène qui, par refroidissement, se prend en une masse jaune translucide. Ce nouveau corps s'est formé sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. Pulvérisé et traité par l'eau, il regénère l'acétanilide en totalité. On peut opérer en présence du sulfure de carbone pour préparer ce corps.

Ce composé s'altère à l'air en dégageant HCl. Chauffé sous une couche de sulfure de carbone saturé de HCl, il fond à 40° environ, et reste facilement en surfusion. Il est insoluble dans tous les dissolvants qui ne le décomposent pas, tels que le sulfure de carbone, la ligroïne, le chloroforme. Il répond à la formule $(C^8H^9OAz)^2\ Al^2Cl^6$.

La butyranilide donne un produit semblable blanc-jaunâtre solide, d'aspect granulé. Il en est de même de l'acéto-paratoluidine, qui engendre un composé blanc solide se dissociant à l'air en donnant HCl; l'eau le décompose comme le dérivé de l'acétanilide et de la butyranilide ; il en est de même de la monobromoacétoparatoluidine.

Le perchlorure de fer se combine également aux amines acides ; toutefois, les combinaisons organométalliques s'obtiennent plus difficilement à l'état de pureté. Il est vraisemblable qu'ils répondent à la formule $(R)^2\ Fe^2Cl^6$.

— Sur la formation de l'acide succinique et de la glycérine dans la fermentation alcoolique. Note de M. Effront.

Il résulte de cette note que la production de l'acide succinique et de la glycérine varie suivant certaines conditions; elle varie même aux diverses époques de la fermentation. Elle est très faible au début, elle augmente au fur et à mesure que la fermentation s'avance, et le maximum de production s'établit dans les dernières phases de la fermentation. Les quantités maxima de glycérine et d'acide succinique se forment entre la 72e et la 96e heure, c'est-à-dire quand le pouvoir ferment de la levure est presque épuisé, par suite du manque de matières nutritives. Il y a donc lieu de croire que la formation de ces produits est due à l'affaiblissement de la levure, à ce moment. Il résulte de ces faits que la levure fluorée ayant une plus grande énergie que la levure non accoutumée au fluor, se trouve à la fin de la fermentation, dans des conditions similaires à celles dans lesquelles se trouvent ces dernières au commencement de la fermentation, et par suite, la formation de glycérine et d'acide succinique se trouve diminuée.

— De l'influence des chlorures sur la nitrification. Note de MM. Crochetells et Dumont.

D'après cette note, il résulte que le chlorure de potassium doit son action sur la végétation à la production de nitrate, par suite de sa décomposition en carbonate en présence du calcaire, mais le chlorure de calcium formé peut nuire. Ainsi une terre qui a reçu du chlorure de potassium à la dose

de 0 gr. 50 par kilog. nitrifie deux fois mieux que la terre normale, pourvu qu'elle ait été débarrassée du chlorure de calcium par lavage ; ceci explique les actions qu'exercent, d'une année à l'autre, les chlorures sur l'abondance des récoltes ; pendant les années pluvieuses, ils sont favorables, tandis que leur effet est nul ou franchement nuisible pendant les années sèches. De 1 à 5 millièmes de chlorure de potassium exercent une action favorable, mais aussitôt que les doses augmentent, la quantité de nitrate formée diminue.

Le chlorure de sodium à la dose de 1 millième, provoque une nitrification semblable à celle du chlorure de potassium, et il est facile d'en comprendre la raison. Le sel marin se transforme en effet dans le sol, non seulement en chlorure de calcium et en carbonate de soude, mais il se dédouble aussi dans les terres riches en potasse, pour former du chlorure de potassium.

— Un nouveau cas de commensalisme : association de vers du genre Aspidosiphon avec des polypes madréporaires et un mollusque bivalve. Note de M. Bouvier.

— Transformation des arcs aortiques chez la grenouille. Note de M. S. Jourdain.

— Sur la respiration des feuilles. Note de M. Maquenne.

— Mécanisme des mouvements provoqués du Berberis. Note de M. G. Chauveau.

— La brûlure de la vigne provoquée par l'Exobasidium Vitis. Note de MM. Prilleux et Delacroix.

Les feuilles atteintes de la *brûlure* ou *rougeot* présentent une nuance livide qui, par le dessèchement, devient fauve, surtout sur le bord. En même temps, se marquent sur le limbe des places qui se colorent en rouge pourpre ; elles modifient à peine, au début, le ton vert de la feuille. Mais, leur coloration devient de plus en plus intense, en même temps que leur surface grandit, et souvent on voit toute la portion marginale desséchée et jaunâtre, tandis que la partie centrale du limbe encore vivante se colore en rose. Sur les portions tuées, on voit apparaître des sortes d'inflorescences blanches concrètes, ressemblant à une fine poussière de plâtre ou de craie, formant çà et là de petits amas plus épais et d'un blanc plus mat. Elles sont produites par les filaments fructifères d'un parasite qui, en sortant par touffes du tissu de la feuille malade, répandent autour d'eux des myriades de spores. Ce parasite, produisant la maladie des feuilles de la vigne en mai et juin, et attaquant les raisins en automne, semble donc devoir être rapporté à un *Exobasidium*, l'*Exobasidium Vitis*. La maladie ne paraît pas avoir été arrêtée par les traitements cupriques, mais peut-être ont-il été effectués trop tardivement.

— Sur une nouvelle maladie du blé produite par une Chytridinée. Note de M. Prunet.

Cette maladie est caractérisée par un arrêt de croissance suivi, après un temps variable, d'un jaunissement, et d'une dessiccation progressive des feuilles d'abord, puis de la plante entière, survenant à différentes époques de la végétation. Cette maladie est causée par un champignon parasite appartenant à la famille des Chytridinées. C'est la première fois qu'on voit une chytridinée s'attaquer aux plantes de grande culture. L'auteur propose d'appeler ce nouveau cryptogame, *Pyroctonum Sphæricum*.

— La brunissure en Algérie. Note de M. Debray.

Cette maladie de la vigne produit une coloration brune des feuilles, et le début s'annonce par des ponctuations également brunes. Le Carignon et le Bouchet présentent rarement des ponctuations ; la feuille devient immédiatement rouge. Certaines feuilles présentent, en outre, sur leur face inférieure, une teinte jaune soufre.

Le soufre, la bouillie bordelaise, et la chaux ont paru sans effet sur cette maladie.

— Sur le tremblement de terre de Locride (Grèce) au mois d'avril 1894. Note de M. Socrate Papavascliore.

— La pomme de terre dans l'alimentation de la vache laitière. Note de M. Cornevin.

Privées de toute nourriture autre que de pommes de terre qu'elles reçoivent à discrétion, crues et convenablement divisées, les vaches laitières en prennent chaque jour, en moyenne, 7 °/₀ de leur poids vif. Sous l'influence de ce régime *exclusif*, il y a élévation du rendement en lait, perte notable de poids vif.

Les pommes de terre cuites sont bien prises par les bêtes bovines, mais quand elles sont *données seules*, à l'exclusion de tout autre aliment, la rumination se fait mal ou s'arrête, et la digestion est entravée ; on ne peut persister dans ce régime. Qu'elle soit crue ou cuite, la pomme de terre doit être mélangée, à d'autres aliments, pour constituer une ration convenable au double point de vue de la production du lait et de celle de la viande grasse. L'étude comparative faite sur deux lots de vaches laitières qui ont eu, les unes, pour ration, une quantité de pommes de terre formant la moitié de la matière totale sèche, et les autres, une quantité ne formant que les 22 centièmes, a donné des résultats plus favorables avec la première ration, qu'avec la seconde. En outre, à quantités égales, les pommes de terre crues favorisent la production du lait, tandis que cuites, elles provoquent l'engraissement et l'augmentation du poids. Sous l'influence d'un régime à base de pommes de terre cuites, la teneur du lait en sucre s'élève, mais l'élévation ne persiste pas, quand on change le régime. L'analyse du lait a démontré qu'il y a: 1°) diminution de la densité, de la proportion d'extrait sec et de la caséine ; 2°) augmentation du beurre et des matières minérales. (Voilà qui va joliment gêner les moyennes du Laboratoire municipal ; que vont-elles devenir ?)

— La végétation des vignes traitées par submersion. Note de M. Muntz.

Comment les racines peuvent-elles respirer dans un sol recouvert d'eau, dans lequel l'oxygène est absorbé rapidement, et où des phénomènes de réduction ne tardent pas à se produire, et, par conséquent, les racines privées d'oxygène semblent devoir périr asphyxiées ? Mais il n'en est rien. D'abord, les racines vivent, grâce à la présence des nitrates qui, comme on le sait, d'après les travaux de Schlœsing, Dehérain, Maquenne, Gayon et Dupetit, se décomposent dans une terre privée

d'oxygène, en dégageant de l'azote libre, du protoxyde et du bioxyde d'azote, cette action étant due à des microorganismes. Mais, indépendamment de ce phénomène, les racines de la vigne peuvent agir directement sur les nitrates, et leur emprunter leur oxygène.

La submersion entraîne des pertes énormes d'azote. Or, les fumures azotées sont les plus nécessaires dans ce cas, et ces fumures coûteuses sont abondamment données chaque année; elles ne font que traverser les organes de la plante, auxquels elles permettent d'élaborer de grandes quantités de raisin ; les débris et les résidus de la végétation annuelle retournent ensuite au sol, qui les consomme rapidement, et le laisse perdre dans les eaux qu'on amène à la surface. La terre ne s'enrichissant jamais en azote, malgré les grandes quantités de cet élément qu'on lui donne, malgré le retour à la terre d'une grande partie des marcs et des feuilles, exige donc, chaque année, de nouveaux apports pour maintenir cette végétation puissante à laquelle sont dus les énormes rendements nécessités par la faible valeur marchande des vins obtenus.

— Sur la détermination de la valeur agricole de plusieurs phosphates naturels. Note de M. PATUREL.

De l'ensemble des résultats fournis par l'expérience, on peut conclure : 1°) que les différences constatées parfois dans l'efficacité des phosphates naturels, tiennent surtout à l'inégalité de leur teneur en calcaire : les sables de la Somme, employés directement à la culture sont, d'après leur origine géologique, très chargés en carbonate de chaux, et par suite, résistent davantage aux actions dissolvantes qui déterminent leur assimilation ; 2°) la valeur commerciale des phosphates ne devrait pas être basée exclusivement sur leur richesse ; il conviendrait de tenir compte de la quantité de carbonate de chaux, et de diminuer le prix de l'engrais proportionnellement à cette quantité ; 3°) il serait désirable de voir appliquer, dès maintenant, aux phosphates de la Somme, l'un des procédés chimiques ou mécaniques proposés pour les enrichir, en les débarrassant de leur gangue calcaire.

— Les courants et les vents sur la côte des Landes de Gascogne. Note de M. HAUTREUX.

— M. G. CLERET adresse à l'Académie les chapitres IV, V, VI « de son Histoire de la création. »

— MM. Ed. PIETTE et J. de LAPORTERIE adressent une Note ayant pour titre : « Les races humaines. »

— M. MAUMENÉ adresse deux Notes intitulées : « Sur les lois des actions de contact » et « Sur les composés de l'acide phosphorique. »

— M. V. DUCLA adresse à l'Académie plusieurs Notes relatives à la classification des sels métalliques.

Dans la séance du 30 septembre 1878, l'Académie avait accepté le dépôt d'un pli cacheté de M. A. LENOIR. Sur la demande de la famille de l'auteur, ce pli, inscrit sous le n° 3246, est ouvert en séance par M. le secrétaire perpétuel. Il contient une Note sur la direction des ballons.

Séance du 9 juillet. — M. le Président annonce la perte douloureuse que vient de faire l'Académie dans la personne de M. MALLARD, membre de la section de minéralogie, mort le vendredi 6 juillet, en quelques heures, à l'âge de 61 ans.

— Sur les photographies de la lune obtenues au grand équatorial coudé de l'Observatoire de Paris. Note de MM. LŒWY et PUISEUX.

— Sur divers travaux exécutés à l'Observatoire de Nice. Note de M. PERROTIN.

— Sur de nouveaux dérivés obtenus en partant de l'acide benzoylbenzoïque. Note de MM. HALLER et GUYOT.

L'acide benzoylbenzoïque employé dans ces recherches a été obtenu par la méthode de MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange d'anhydride phtalique et de benzène. Si l'on emploie un benzène exempt de thiophène, on obtient un rendement de 92 °/o environ du rendement théorique. Si l'on projette du pentachlorure de phosphore dans du sulfure de carbone, contenant de l'acide benzoylbenzoïque, une vive réaction se déclare et ne tarde pas à se produire; il se dégage HCl, et tout le produit ne tarde pas à se dissoudre. Après avoir chassé dans le vide le sulfure de carbone et les chlorures de phosphore, en ayant soin de ne pas dépasser 100°, il reste une huile brune que l'on décompose facilement, en donnant de l'acide benzoylbenzoïque, et de l'acide chlorhydrique. Quand on dissout cette huile dans le benzène, et qu'on ajoute à la solution du chlorure d'aluminium, il se forme avec un rendement de 85 °/o environ, du *diphénylphtalide* facile à obtenir pur, si l'on a eu soin d'employer un carbure exempt de *thiophène*.

La formule du diphénylphtalide dissymétrique étant admise, on peut expliquer les réactions précédentes de deux manières, suivant que l'on admet pour l'acide benzoylbenzoïque, l'une ou l'autre des deux formules :

$$\text{I.} - C^6H^4 \begin{cases} COC^6H^5 \\ COOH \end{cases}$$

$$\text{II.} - C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} OH \\ C^6H^5 \\ O \end{cases} \\ CO \end{cases}$$

Dans le premier cas, il se formerait un dérivé bichloré de la formule :

$$\text{III.} - C^6H^4 \begin{cases} CCl^2C^6H \\ COCl \end{cases}$$

qui, en présence du chlorure d'aluminium et du benzène, donnait le composé IV se décomposant par l'eau d'après l'équation :

$$\text{IV.} - C^6H^5\left\langle C\left\langle\begin{matrix}Cl\\ C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\right. + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,HCl$$

Mais des expériences en cours d'études permettent de rejeter d'ores et déjà cette manière d'interpréter cette réaction.

Dans le second cas, le perchlorure donnerait naissance au composé (V) avec lequel la formation du diphénylphtalide s'expliquerait très aisément :

$$\text{V.} - C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}Cl\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + C^6H^5 - H = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + HCl$$

Cependant, si dans la préparation du diphénylphtalide en partant du chlorure de phtalyle, on a soin d'éviter l'addition de la quantité voulue de chlorure d'aluminium au mélange de benzène et de dichlorure de phtalyle, on obtient en même temps que du diphénylphtalide, de l'acide benzoylbenzoïque, dont la formation ne peut s'expliquer que par l'équation :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}Cl\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + H^2O = HCl + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}OH\\ C^6H^5\end{matrix}\right.\\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Cette formule lactonique de l'acide benzoylbenzoïque, si elle ne permet pas d'expliquer tous les faits, peut faciliter l'interpréation d'un certain nombre de faits nouveaux, et d'autres déjà connus ; en outre, elle concorde avec la formule de l'acide dioxybenzoyl-o-benzoïque indiquée par M. Grœbe et ses élèves, MM. Kohn et Huguenin.

Diméthylamidodiphénylphtalide. — Ce corps s'obtient en additionnant à de l'acide benzoylbenzoïque un grand excès de diméthylaniline, en maintenant la température inférieure à 50°, et additionnant de trichlorure de phosphore. La réaction terminée, on alcalinise, enlève l'excès de diméthylaniline par la vapeur d'eau, et on laisse en repos. L'huile obtenue ne cristallise qu'au bout de plusieurs mois, et surtout si l'on n'a pas de cristal pour amorcer.

Le produit purifié au noir animal et par plusieurs recristallisations dans l'alcool, donne un corps cristallisé blanc, soluble dans presque tous les dissolvants ordinaires, surtout à chaud, et se combinant également aux acides.

Le chlorhydrate $C^{22}H^{19}AzO^2HCl$ constitue des paillettes blanches perdant leur HCl à 100°, et se dissociant facilement au contact de l'eau. A côté du produit principal se trouvent des matières fluorescentes distillables sans décomposition, et dont la quantité augmente avec celle du trichlorure employé. Oxydé, ce corps donne une coloration violette peu intense.

Acide diméthylamidotriphénylméthanorthocarbonique. — Ce composé s'obtient facilement et quantitativement, par réduction du phtalide ci-dessus par le zinc et HCl, ou mieux par l'amalgame de sodium en solution alcoolique. Cristallisé dans le xylène bouillant, ce corps cristallise en petits cristaux blancs peu solubles dans les dissolvants ordinaires et fondant à 190°.

Diméthylamidophénylanthranol. — Ce corps :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C\\ |\\ COH\end{matrix}\right\rangle C^6H^5 \quad \text{avec } C^6H^4Az(CH^3)$$

se produit par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide diméthylamidotriphénylméthanorthocarbonique broyé. Le produit est versé dans l'eau, et neutralisé par le carbonate de soude. On fait cristalliser dans le xylène bouillant la poudre jaune ainsi obtenue, essorée et séchée. Ce corps est difficile à purifier, et le rendement en cristaux purs est très faible, 1/100 environ de la quantité de matière employée. Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles allongées jaune d'or sans point de fusion défini, car elles se décomposent avant de fondre.

— Production expérimentale de la péripneumonie contagieuse du bœuf, à l'aide de cultures. Démonstration de la spécificité du *Pneumobacillus liquefaciens bovis*. Note de M. Arloing.

En somme, l'auteur a reproduit sur le bœuf, avec des cultures du pneumobacille, comprises entre la deuxième et la dixième génération, les altérations typiques provoquées par le virus de la péripneumonie contagieuse.

— Recherches comparatives sur les produits de combustion du gaz de l'éclairage fournis par un bec d'Argand et par un bec Auer. Note de M. Gréhant.

Il résulte des recherches consignées dans cette Note, qu'il y aurait le plus grand intérêt au point

de vue de l'hygiène, à faire échapper au dehors les produits de la combustion du gaz de l'éclairage, et surtout ceux qui proviennent du bec Auer.

— M. Beroud soumet au jugement de l'Académie quelques échantillons de couleurs nouvelles extraites du cobalt.

— M. Gilewist adresse une Note relative à diverses applications du phonographe.

— Images spéciales du soleil données par les rayons simples qui correspondent aux raies noires du spectre solaire. Note de M. Deslandres.

— Sur les radiations calorifiques comprises dans la partie lumineuse du spectre. Note de M. Aymonnet.

Comme conclusion de ses recherches, l'auteur indique les faits suivants :

1° L'œil ne perçoit pas les radiations comprises entre le rouge et le violet ;

2° Lorsque le milieu interposé entre la source radiante et l'appareil de mesure renferme de l'eau, il y a concordance, mais imparfaite, entre la distribution de la chaleur, et celle de la lumière dans la même région du spectre ;

3° Les raies ou bandes que nous pouvons observer dans un spectre sont seulement celles ou une partie de celles qui peuvent franchir l'eau. Ainsi, il est probable que le sodium émet, dans R.-V., d'autres radiations que les raies D ;

4° Puisque l'eau intercepte les radiations obscures, son spectre d'absorption est discontinu en λ ; il est très probable qu'il en est ainsi pour les spectres d'absorption de tous les corps ; aucun d'eux n'est continu.

— Sur la polarisation de la lumière diffusée par les surfaces dépolies. Note de M. Lafay.

— Sur la relation entre les densités d'une solution saline et les poids moléculaires des sels dissous. Note de M. Charpy.

En résumé, la densité d'une solution saline augmente proportionnellement à la concentration moléculaire, si l'on admet que le poids moléculaire de l'eau à 0° est environ 3×18. Les densités de solutions également concentrées de sels analogues sont à peu près proportionnelles aux poids moléculaires.

— Sur une nouvelle glucosane, la lévoglucosane. Note de M. Tanret.

L'action de la baryte sur la picéine est particulièrement intéressante. De même que l'émulsine, les acides dédoublent ce glucoside avec fixation d'eau, en picéol et glucose, c'est au contraire un anhydride du glucose ou glucosane que l'on obtient, en le traitant à 100° par de l'eau de baryte. Cette réaction s'applique aussi à la coniférine et à la salicine. Cette glucosane diffère par son pouvoir rotatoire et ses propriétés physiques, de la glucosane obtenue avec le glucose chauffé à 170°.

On chauffe la picéine pendant 4 heures en matras scellé, avec 20 fois son poids d'eau de baryte ; puis on précipite la baryte par CO^2, et l'on filtre chaud. On agite la liqueur avec l'éther pour enlever le picéol, puis on concentre la liqueur aqueuse. Quand elle est arrivée en consistance d'extrait, on l'épuise par l'éther acétique bouillant ; celui-ci, distillé à son tour, laisse comme résidu la lévulosane cristallisée, qu'on purifie par recristallisation dans l'eau. La quantité de lévoglucosane obtenue est théorique.

La composition de la lévoglucosane répond à celle d'un anhydride du glucose ; son poids moléculaire déterminé cryoscopiquement est égal à 162° environ. La lévoglucosane a donc pour formule $C^6H^{10}O^5$. Elle cristallise en prismes orthorhombiques très solubles dans l'eau. La lévoglucosane se dissout dans moins de son poids d'eau froide ; dans 1 p. 3 d'alcool à 60°, dans 5 p. 8 d'alcool à 90°, 19 p. 6 d'alcool absolu, et 24 parties d'éther acétique à 22°. Elle est aussi légèrement soluble dans l'éther. Ce corps fond à 178°, et se sublime sans altération quand on le maintient en fusion dans le vide. Elle est levogyre et a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -66°5$ en solution aqueuse, à 10 °/₀ et au-dessous, et $\alpha_D = -81°5$ en solution à 50 °/₀. On a $\alpha_D = -70°5$ avec l'alcool absolu et $\alpha_D = -77°5$ avec l'éther acétique. Le pouvoir rotatoire de la solution aqueuse ne varie pas sensiblement avec le temps et la température.

La lévoglucosane a pour propriété caractéristique de former du glucose ordinaire dextrogyre fermentescible, et réducteur par conséquent, quand on la chauffe avec les acides étendus. Or, la lévoglucosane, qui est levogyre, ne fermente pas avec la levure de bière, et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Mais, l'hydratation de la levoglucosane est lente ; avec l'acide sulfurique à 2,5 °/₀, par exemple, elle demande près de 4 heures à 100° pour être complète. L'émulsion est sans action sur la lévoglucosane, elle n'est précipitée, ni par le sous-acétate de plomb, ni par l'acétate de plomb ammoniacal.

L'éther benzoïque de la lévoglucosane, obtenu par l'action du chlorure de benzoyle en présence d'une solution de soude, est une poudre blanche remarquable par sa faible solubilité dans l'eau, l'alcool, l'éther. Cet éther fond à 194°, et a une composition voisine d'un éther triatomique $C^6 (H^2O)^2 (C^7H^6O^2)^3$.

L'éther acétique, beaucoup plus soluble, et par conséquent plus facile à purifier, se prépare en traitant la lévoglucosane par l'anhydride acétique, en présence de chlorure de zinc. Il cristallise en aiguilles fusibles à 107°-108°. Il a, en solution alcoolique, un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -45°5$. Sa formule répond à $C^6(H^2O)^2 (C^7H^4O^2)^3$. La lévoglucosane se comporte donc vis-à-vis des acides benzoïque et acétique comme un alcool triatomique.

— Synthèses au moyen de l'éther cyanacétique, éthers phénacylcyanacétiques. Note de M. Klobb.

L'éther cyancaétique sodé, traité molécule à molécule au sein de l'alcool, par de la bromocétaphénol en dissolution dans trois fois son poids d'éther anhydre, donne un précipité cristallin. On chasse l'alcool et l'éther, et l'on reprend le résidu par l'eau ; la masse brune demi-fluide qui reste se

solidifie plus tard. On reprend cette dernière par de l'éther, qui s'empare du dérivé monosubstitué, tandis que le bisubstitué reste insoluble. Ce dernier constitue une poudre très blanche qu'il suffit de recristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des aiguilles fondant à 142°, peu solubles dans la plupart des dissolvants.

Ce corps a pris naissance d'après l'équation :

$$2\,(C^6H^5 - CO - CH^2Br) + 2\,\left(CHNa \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix}\right) =$$

$$2\,NaBr + CH^2 \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix} + (C^6H^5CO.\,CH^2)^2\,CH \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Le second produit, généralement moins abondant, et plus difficile à purifier forme, après évaporation de l'éther, une masse molle très colorée cristallisant à la longue. On obtient ainsi des feuillets blancs fusibles à 54°, qui donnent à l'analyse des nombres répondant à la formule :

$$(C^6H^5.\,CO.\,CH^2)\,CH \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

La réaction génératrice est donc :

$$C^6H^5 - CO - CH^2Br - CHNa \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix} = NaBr + (C^6H^5CO - CH^2)\,CH \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Si l'on part du cyanacétate de méthyle, on obtient des éthers homologues inférieurs des précédents.

Le diphénacylcyanocétate de méthyle est une poudre blanche cristalline fondant à 195°, peu soluble dans l'alcool et la benzine qui l'abandonne en aiguilles microscopiques, insoluble dans l'éther.

Le phénylcyanacétate de méthyle est très soluble dans les dissolvants habituels, et fond à 54°. Il se sépare de l'éther en petits mamelons, et cristallise au sein de l'alcool en longues aiguilles. La diagnose de ce corps est très aisée. Les éthers monosubstitués prennent au contact de la potasse aqueuse une coloration jaune ; après dissolution, le liquide précipite en bleu par les acides. Les bisubstitués se dissolvent dans la potasse alcoolique en bleu foncé, et, si l'on acidifie ensuite, on obtient un précipité rouge.

— Sur l'éther paraphtalodicyanacétique. Note de M. Locher.

En traitant le chlorure de téréphtalyle par l'éther cyanacétique sodé, on obtient l'éther paraphtalodicyanacétique. Pour préparer le chlorure de téréphtalyle, on mélange 1 mol. d'acide téréphtalique, 3,5 mol. de pentachlorure de phosphore, et 3 mol. d'oxychlorure. On chauffe le tout pendant six heures au réfrigérant ascendant, au bain de sable. On laisse reposer pendant douze heures, on sépare le liquide contenant le chlorure dissous, du pentachlorure cristallisé. Le liquide distillé donne deux produits : l'oxychlorure distillant à 108°-110°, et le chlorure de téréphtalyle, passant à 258°-259°, et fondant nettement entre 77°-78°. Ce procédé fournit en moyenne 85 à 90 °/₀ de la théorie.

On obtient l'éther cyanacétique téréphtalique, en mettant en suspension 4 mol. d'éther cyanacétique sodé parfaitement sec et bien pulvérisé, dans le quadruple de son poids d'éther anhydre ; on ajoute une molécule de chlorure de phtalyle dissous dans le double de son poids. La masse s'échauffe légèrement, et la couleur jaune devient jaune-orangé. On agite de temps à autre, et après 24 heures, la réaction peut être considérée comme terminée, l'odeur du chlorure ayant presque entièrement disparu.

Le produit de condensation, ainsi que le chlorure de sodium, tous deux insolubles dans l'éther, se précipitent. On filtre, et on lave à l'éther pour enlever l'excès de chlorure, et l'éther cyanacétique créé par la réaction, et l'on essore à la trompe. Puis, on dissout dans l'eau froide ; on filtre, et l'on ajoute de l'acide acétique ; l'éther paraphtalodicyanacétique se précipite, tandis que le chlorure de sodium et le phtalate de soude provenant de la décomposition partielle du produit restent en solution. Le précipité lavé à l'eau froide, et séché, forme une poudre blanchâtre fondant à 160°-170°. On purifie par dissolution dans l'alcool absolu bouillant, d'où il cristallise après filtration, en fines aiguilles ; 16 cc. d'éther cyanacétique ont fourni ordinairement 3 cc. d'éther paraphtalocyanacétique, soit environ 30 °/₀ de la théorie.

Cet éther cristallise de l'alcool, du benzène, ou du chloroforme, sous la forme de longues aiguilles d'un beau blanc fondant à 179°. Il est insoluble dans l'eau froide, plus ou moins soluble dans les divers dissolvants organiques, également soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés, ainsi que dans l'ammoniaque. Il se décompose, quand on le chauffe à l'étuve à 100°, et même quand on le fait bouillir avec de l'eau ou des dissolutions alcalines. Son sel de soude donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique ; réaction qui caractérise le groupement :

$$CO \begin{matrix} \diagup CAz \\ \diagdown CH-COOC^2H^5 \end{matrix}$$

L'éther paraphtalodicyanacétique est un véritable acide bibasique. Bouilli avec de l'eau, il se décompose en acide téréphtalique et éther cyanacétique. Le carbonate de soude et la soude à chaud produisent le même résultat. On n'obtient donc pas par ce procédé un dérivé analogue avec la cyanacétophénone.

Pour caractériser la fonction acétonique de ce corps, il faut préparer la déhydrazone. Pour cela, on fait bouillir deux heures une solution chloroformique de l'éther avec 2 molécules de phénylhydrazine. L'hydrazone aussi obtenue est en cristaux incolores, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les autres dissolvants, et fondant nettement à 260°-261°.

— Sur le goudron de pin. Note de M. AD. RENARD.

Le goudron de pin obtenu dans les Landes, par carbonisation en meules du bois de pin maritime, se présente sous la forme d'un liquide épais brun foncé. Sa densité est 1.054 ; soumis à la distillation, ce produit donne d'abord uue petite quantité d'eau, puis un mélange d'hydrocarbures et de phénols distillant de 100° à 400°, que l'on sépare par un traitement à la soude bouillante pour éviter l'émulsion. Après refroidissemement, on soutire la liqueur alcaline qui, traitée par un acide, abandonne les phénols : l'huile surnageante, après avoir été lavée à l'eau bouillante, peut être soumise à la distillation. On obtient environ :

Eau	3,5 °/₀
Hydrocarbures avant 300°	12
— de 300° à 360	45
Phénols	18
Brai riche	21,5

Des produits distillant avant 300°, on peut isoler trois carbures : un carbure térébique, dont l'étude fait l'objet de cette Note, et deux hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé.

On isole le carbure térébique, en recueillant les produits distillant de 160° à 180°. On les débarrasse des produits oxygènés par ébullition avec le sodium, puis on rectifie.

Le térébenthène ainsi obtenu est un liquide incolore bouillant à 171°-174°. Sa densité à 0° est 0,866. Son pouvoir rotative est $\alpha_D = 19°,1$, son indice de réfraction 1,4785. L'analyse lui assigne la formule $C^{10}H^{16}$. La densité de vapeur = 4,6 (théorie, 4,7). Il absorbe plus vite l'oxygène que l'essence de térébenthine.

Traité en solution sulfocarbonique, par le brome, il donne un produit d'addition $C^{10}H^{16}Br^2$, qui se décompose par l'évaporation du sulfure de carbone, et dont la composition est déterminée par titrage du brome absorbé, jusqu'à coloration rouge. Par action directe du brome, il donne un dérivé tétrabromé $C^{10}H^{12}Br^4$, sous forme d'un liquide sirupeux rouge brun qui, au bout de plusieurs jours, abandonne de fines aiguilles, qu'il a été impossible d'isoler du liquide épais.

Cet hydrocarbure absorbe HCl gazeux, en donnant un dichlorhydrate cristallisé fusible à 49°5. Traité par HCl gazeux en solution éthérée, il donne le même dichlorhydrate. Sous l'influence de l'acide sulfurique ordinaire, il se polymérise, en donnant un liquide distillant vers 170°, et un résidu abondant très épais bouillant au-delà de 300°.

Le produit passant vers 170° est formé en grande partie de cymène, qui traité par SO^4H^2 fumant, donne un dérivé sulfonique. Après le traitement par cet acide, il reste un hydrocarbure en petite quantité, qui est de l'hexahydrine de cymène $C^{10}H^{20}$. Il est inattaquable par le brome à froid, et l'acide nitrique fumant.

— Composition quantitative des créosotes de bois de hêtre, et de bois de chêne. Note de MM. BÉHAL et CHOAY.

Les créosotes sur lesquelles ces recherches ont été opérées, provenaient des créosotes de hêtre de la maison Scheurer Kestner, et des créosotes de chêne de la maison Barié. Les créosotes sont d'abord acidulées par HCl, et agitées avec de l'eau, puis on décante la partie huilée que l'on traite par une lessive de soude additionnée d'une grande quantité d'eau. On décante les huiles surnageantes, puis on épuise la partie alcaline par du benzène ; on décante le benzène, et on fait passer un courant de vapeur d'eau, tant que le produit qui distille possède une forte odeur. On traite le liquide alcalin par HCL, on décante les phénols mis en liberté, puis on épuise au benzène, et l'on distille et rectifie deux fois dans un appareil Lebel-Henninger à cinq boules, en recueillant ce qui passe d'une part entre 200° et 210°, et d'autre part ce qui passe de 210° à 220°.

Dans le cas de la créosote de hêtre, pour 1000 parties de la portion 200°-210°, on obtient 367 grammes de la portion 210-220°. La densité de la portion 200-210° à 17° est de 1,085 ; celle de la portion 210-220° à 15° est 1,085. La créosote de chêne 200-210° possède une densité de 1,068 à 15°.

Voici les quantités des différents éléments constituant la portion 200-210° de la créosote de hêtre :

Monophénols	39 °/₀
Gayacol	26,48
Créosol et homologues	32,16
Perte	2,38

Créosote de hêtre pure passant de 200° à 220°, obtenue en mélangeant la portion 200-210° et 210-220°, dans le rapport de 1,000 grammes à 367 grammes.

Monophénols	39 °/₀
Gayacol	19,72
Créosol et homologues	39,98
Perte	1,30

En comparant ces derniers chiffre aux précédents, on voit que la portion 200-210° ne renferme pas de gayacol.

Créosote de chêne 200-210°.

Monophénols	55 °/₀
Gayacol	14
Crésol et homologues	31

La créosote de chêne diffère donc de celle de hêtre par sa densité plus faible (1,068), par sa moindre teneur en gayacol, et sa plus grande richesse en monophénols.

Pour séparer les différents monophénols, on a, après rectification de la masse totale des monophénols, pesé chacune des parties présentant un point fixe, et l'on a partagé par le calcul les portions

intermédiaires, de telle sorte que la moitié de cette portion a été attribuée au phénol possédant le point d'ébullition le plus élevé.

On obtient ainsi les chiffres suivants :

Phénol ordinaire	13 %
Orthocrésylol	36
Méta et paracrésylol	29
Orthoéthylphénol	9
Métaxylénol 1. 3. 4	5
— 1. 3. 5	2,50
Phénols divers non caractérisés	15,50

En transportant ces quantités dans le créosote 200-210°, et en arrondissant les chiffres trouvés plus haut, on obtient les proportions suivantes :

Phénol ordinaire	5,20 %
Orthocrésylol	10,40
Méta et paracrésylol	11,60
Orthoéthylphénol	3,06
Métaxylénol 1. 3. 4	2,00
— 1. 3. 5	1,00
Phénols divers	6,20
Gayacol	25
Créosol et homologues	35

Un fait à remarquer, c'est l'entraînement considérable qui a lieu dans la distillation des créosotes; en effet, dans la partie 200°-210, il y a 5 % de phénol ordinaire bouillant à 179°, c'est-à-dire 20° plus bas que la créosote, et 35 % de créosol et homologue ; or, le créosol bout vers 220°, c'est-à-dire 10° plus haut que la créosote analysée.

En résumé, la créosote de hêtre est plus riche en gayacol que celle de chêne ; cette dernière est plus riche en monophénols, ce qui la rend plus caustique. Enfin, il est à remarquer que la créosote est bien moins riche en gayacol qu'on le croyait, puisqu'on admettait qu'elle en contenait de 60 à 90 %, le restant étant constitué par du créosol et des monophénols.

Accoutumance des ferments aux antiseptiques et influence de cette accoutumance sur le travail chimique. Note de M. J. Effront (1).

L'auteur a déjà démontré que l'accoutumance des levures de bière à l'antisepsie des composés fluorés produit un changement manifeste dans le travail chimique de ces organismes. Il a recherché si d'autres ferments subissent la même influence, quand on les cultive avec des composés fluorés. Une première série de recherches a porté sur les ferments lactique et butyrique

Il en résulte que, lors du travail de ces deux ferments, les mêmes phénomènes observés pendant le travail des levures se produisent; c'est-à-dire, il y a diminution de leur pouvoir d'accroissement, et augmentation en proportion semblable du pouvoir ferment.

Le changement dans le travail chimique a été beaucoup plus démonstratif pour le Mycoderma aceti. Le caractère de l'accoutumance aux produits fluorés se traduisit par le fait que, au fur et à mesure que les ferments présentaient une plus grande résistance aux antiseptiques, l'oxydation se rapprochait de l'équation :

$$CH^3CH^2OH + 6\ O = 2\ CO^2 + 3\ H^2O$$

— Nature des onychomycoses démontrée par la culture et les inoculations. Note de M. Sabraze.

— De la coexistence du sternum avec l'épaule et le poumon. Note de M. Alexis Julien.

— Sur l'insertion de la membrane de Corti. Note de MM. Coyne et Cannieu.

— Note sur la topographie de l'urèthre fixe étudiée sur des sujets congelés. Note de M. Testut.

— Sur la mesure de l'absorption de l'eau par les racines. Note de M. H. Lecomte.

— Sur la nature pétrographique du sommet du Mont-Blanc et des rochers avoisinants. Note de MM. Vallot et Duparc

On peut conclure de cette note que la protogyne est encore recouverte de son manteau cristallophyllien au sommet même du Mont-Blanc, et sur les crêtes les mieux conservées du versant méridional. Dans les parties où l'érosion a été plus intense, la couverture schistienne a été enlevée, tandis qu'en d'autres points, elle subsiste ; mais la présence du culot en profondeur est néanmoins indiquée dans les sillons les plus accusés. Ce qui donc a été considéré comme protogyne en place au sommet du Mont-Blanc, n'est en réalité autre chose que de puissants filons injectant par endroit le manteau cristallophyllien subsistant.

---

(1) Voir le travail original de notre collaborateur, dans la livraison d'Août de cette année, p. 561.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 634 OCTOBRE Année 1894

NOUVELLES ÉTUDES SUR LE MUSC ARTIFICIEL (1)

Par M. Albert Baur.

Dans mon dernier Mémoire sur le musc artificiel (2) j'ai indiqué que l'on obtient par synthèse, outre le butyltoluène, d'autres hydrocarbures. Aujourd'hui, je suis en état de fournir quelques indications relativement à la recherche de ces produits accessoires. Quoique dans la synthèse du butyltoluène, on ait toujours employé du toluène et du bromure d'isobutyle absolument purs, on obtient cependant constamment une certaine quantité de corps dont le point d'ébullition est supérieur ou inférieur à celui du butyltoluène. Par exemple j'ai pu, par des fractionnements répétés au tube Lebel, isoler dans la partie passant entre 160 et 180°, du butylbenzène bouillant à 167° ; cet hydrocarbure présente toutes les propriétés que Schramm indique pour le butylbenzène tertiaire (3). Le toluène employé à la synthèse était complètement exempt de benzène. Ainsi que Friedel et Crafts l'ont observé antérieurement, une partie du toluène s'est scindée en benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium. J'ai alors utilisé la partie passant entre 190 et 200°, pour y rechercher le butylxylène qui s'y trouvait vraisemblablement. Dans ce but, on a soumis à un échauffement modéré une grande quantité de cette fraction mélangée à 3 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique fumant (renfermant 25 °/₀ d'anhydride), puis on a versé le tout dans environ 4 parties d'eau.

On neutralise avec du carbonate de soude calciné, et on prépare le sel de sodium. Par refroidissement du liquide, toute la masse se prend en une bouillie épaisse. On sépare par essorage le sel précipité de son eau-mère ; il se caractérise comme sel de sodium de l'acide butyltoluènesulfonique. On fait alors évaporer les eaux mères : il se dépose d'abord la plus grande partie du sel de Glauber, puis par une évaporation plus complète, on obtient des lamelles nacrées très solubles dans l'eau, que l'on peut caractériser, en les étudiant de plus près comme le sel de sodium de l'acide butylxylène sulfonique. On sèche avec soin ce sel vers 120-130°, et on le broie avec la quantité calculée en petit excès de perchlorure de phosphore. On transforme le sulfochlorure ainsi obtenu en la sulfamide correspondante à l'aide d'ammoniaque alcoolique. On la purifie par cristallisation dans l'alcool à 55 °/₀, jusqu'à ce qu'elle présente un point de fusion fixe. Il se trouve à 141-142°. La sulfamide cristallise en belles lamelles nacrées ; elle est très peu soluble dans l'eau, au contraire très soluble dans l'alcool et l'éther.

	Calculé pour $C^{12}H^{17}SO^2AzH^2$	Trouvé
C	59.7	59.7
H	7.9	8.05
Az	5.8	6.14

Le butylxylène se trouve en quantité assez considérable dans les fractions qui passent entre 190 et 220°. Le toluène employé à la synthèse du butyltoluène était chimiquement pur ; il ne renfermait aucun xylène. On a également décelé la présence en quantités moindres du butylxylène dans la fraction passant entre 180-190°. Lorsqu'on distille cette fraction au tube Lebel, pour purifier le butyltoluène qui la constitue esssentiellement, on trouve dans la fraction 182-186° du butylxylène à côté du butyltoluène.

(1) *Berichte*, t. XXVII, p. 1606. *Les produits accessoires de la préparation du butyltoluène.*
(2) *Berichte*, XXIV, p. 2832, *Moniteur Scientifique*, 1892, t. X, p. 1025. (3) Schramm. *Monatschefte*, IX, p. 615.

On y arrive en sulfonant une plus grande quantité de cette dernière portion, et en préparant la sulfamide, à partir du sel de sodium de l'acide sulfonique. Celle-ci a été purifiée par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool à 55 %. La partie de beaucoup la plus importante de la sulfamide était, comme une étude plus minutieuse l'a montré, de la butyltoluènesulfamide fondant à 95°. On peut retirer de l'eau-mère une petite quantité d'une sulfamide fondant à 141-142°, c'était la butylxylènesulfamide ; elle présente en outre toutes les autres propriétés de la dernière sulfamide. De même, la fraction 200-218° fut reconnue comme un mélange de butyltoluène et de butylxylène. On a retiré de cette fraction les deux sulfamides.

Pour pouvoir juger de l'identité de cette butylxylènesulfamide avec celle préparée à partir du butylxylène bouillant à 202°, on a transformé en acide sulfonique une quantité plus considérable de ce dernier. Le sel de sodium qu'on en retira était également très soluble dans l'eau : il donna une sulfamide qui avait les mêmes propriétés que celle qu'on a décrite plus haut, et qui fondait également à 141-142°. La sulfonation de l'hydrocarbure se fait pour le mieux en agitant à froid une partie d'hydrocarbure avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, additionnées de 10 % d'acide sulfurique fumant (renfermant 25 % d'anhydride). Au bout de 12 heures environ, l'hydrocarbure est complètement dissous ; on chauffe alors la solution au bain-marie pendant encore une demi-heure. On prépare enfin la sulfamide, en traitant le sel de sodium sec par du perchlorure de phosphore, puis par l'ammoniaque alcoolique. Cette butylxylènesulfamide, purifiée par cristallisation dans de l'alcool à 50 ou 60 %, donne des lamelles nacrées blanches fondant à 141-142°

On peut sulfoner l'hydrocarbure à chaud simplement avec de l'acide fumant (20 %) ; la réaction est terminée en quelques instants. Si on veut sulfoner le butylxylène avec de l'acide sulfurique à 66° Baumé, on doit chauffer pendant 40 heures au moins au bain-marie ; mais une partie très considérable de l'hydrocarbure se décompose ; on obtient beaucoup de charbon et de goudron.

Calculé pour $C^{12}H^{17}SO^2AzH^2$		Trouvé
C	59.7	59.7
H	7.9	8.05
Az	5.8	6.02

La sulfanilide obtenue à partir du sulfochlorure et de l'aniline se présente en aiguilles blanches fondant à 143-444°.

Calculé pour $C^{12}H^{23}SO^2AzH^2$		Trouvé
C	68.13	68.40 — 68.04
H	7.25	7.31 — 7.34

On a séparé la fraction 220-250° en deux distillats de 220-235° et 235-250°. De ces deux fractions cristallisent par un repos prolongé, des prismes blancs fondant à 76°, insolubles dans l'eau, très solubles au contraire dans l'alcool et l'éther. Cristallisés dans l'alcool absolu, ils avaient le même point de fusion. L'analyse montre que l'on a là du dibutylbenzène dans lequel le groupe butyl est également tertiaire.

Calculé pour $C^{14}H^{22}$		Trouvé
C	88.42	88.22
H	11.58	11.46

Cet hydrocarbure se dissout dans l'acide sulfurique concentré à chaud, en donnant un acide sulfonique dont le sel de baryum cristallise dans l'eau sous forme de lamelles blanches.

Calculé pour	$(C^{14}H^{21}SO^3)^2Ba + 7/2\ H^2O$	Trouvé
H^2O	8.53	8.52
Ba	18.56	18.79

En chauffant l'hydrocarbure avec de l'acide nitrosulfurique, on obtient aisément le produit binitré qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches possédant une faible odeur de musc. Elles fondent à 167-168°.

Calculé pour $C^{14}H^{20}(AzO^2)^2$		Trouvé
Az	10.0	10.2 — 10.1

Le dinitrodibutylbenzène ne peut être transformé par une nitration plus complète en dérivé trinitré.

L'huile qui reste après la cristallisation du dibutylbenzène a comme point d'ébullition 240-

245°. Un séjour prolongé de l'huile dans un mélange réfrigérant ne détermine aucun nouveau dépôt de cristaux. Si on plonge dans l'huile un cristal de dibutylbenzène, il ne s'y accroit pas. Cette huile traitée par l'acide nitrosulfurique, et chauffée longtemps au bain-marie, donne un produit nitré qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond d'une façon régulière à 152-153°, et possède une faible odeur de musc. Les cristaux ont la composition du trinitrodibutyltoluène.

Calculé pour $C^{15}H^{21}Az^3O^6$		Trouvé
Az	12.39	12.07 — 12.49

On peut traiter également la fraction 220-250° directement par l'acide nitrosulfurique ; on obtient un mélange de produits nitrés, que l'on peut séparer l'un de l'autre par cristallisation dans l'alcool absolu. Le dinitrodibutylbenzène cristallise d'abord, tandis que le trinitrodibutyltoluène reste dans les eaux mères. Par de nombreuses cristallisations dans l'alcool fort, on réussit à le séparer à l'état de pureté. On peut également préparer par synthèse le dibutylbenzène. Si l'on fait bouillir la quantité calculée de benzène pur avec la quantité nécessaire de bromure d'isobutyle ou de chlorure de pseudobutyle, et du chlorure d'aluminium, on obtient un mélange d'hydrocarbures, qui passe presque complètement au-delà de 220°. Il se forme une petite quantité seulement d'hydrocarbures bouillant au-dessous de 220°. Dans la fraction passant au delà de 220°, le dibutylbenzène cristallise en prismes épais fondant à 76°. Il se forme en outre une quantité moins considérable d'une huile incristallisable, qui fournit par nitration, à l'aide d'acide nitrosulfurique, des lamelles blanches cristallisables dans l'alcool. Elles fondent vers 152-153°. Ce n'est rien autre que le trinitrodibutyltoluène.

Trouvé pour Az 12.49

L'hydrocarbure cristallisé fournit par traitement avec l'acide nitrosulfurique un dérivé nitré, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fondant à 167-168°. Il donne à l'analyse 10-12 °/₀ d'azote. (Calculé 10 °/₀ pour le dinitrodibutylbenzène.)

Outre ces fractions, on obtient dans la préparation synthétique du butyltoluène, une fraction qui passe au-delà de 250°. Celle-ci renferme encore beaucoup d'hydrocarbure bouillant à des température inférieures. A la suite de nombreuses distillations fractionnées, on peut les éliminer tous peu à peu, et il ne reste qu'une très petite quantité d'hydrocarbures bouillant plus haut, que je n'ai pas étudiés jusqu'ici plus complètement. Ils renferment très vraisemblablement le tributylbenzène et le tributyltoluène.

Sur les produits de nitration du butylbenzène (1). — Comme il était intéressant de rechercher si le soi-disant isobutylbenzène fournit aussi un dérivé trinitré sentant le musc, j'ai étudié les dérives nitrés de cet hydrocarbure. Dans ce but, j'ai préparé l'hydrocarbure d'après la méthode de Friedel et Crafts. D'après les recherches de Schramm (2), on obtient par cette méthode, à partir du benzène et du bromure d'isobutyle, un butylbenzène tertiaire.

De même que pour le butyltoluène ou le butylxylène, j'ai obtenu constamment les mêmes hydrocarbures, soit avec le bromure d'isobutyle. soit avec le chlorure de pseudobutyle. Le point d'ébullition de cet hydrocarbure est 167°. En le nitrant avec de l'acide nitrique fumant de poids spécifique 1.48, on obtient à froid une huile volatile avec la vapeur d'eau, d'une odeur très désagréable.

Calculé pour $C^{10}H^{13}AzO^2$		Trouvé
Az	7.82	8.00

Si l'on soumet cette huile au bain-marie à une action plus prolongée de l'acide azotique fumant, il se forme après précipitation par l'eau une huile jaune épaisse qui ne se transforme en cristaux que par un repos très long à froid. Si on fait plonger dans l'huile un cristal, la cristallisation s'effectue plus rapidement. La nitration a lieu très lentement ; on doit chauffer pendant un jour au bain-marie, pour obtenir le dérivé dinitré. Le cristaux forment de grands et gros prismes jaunes, très solubles dans l'alcool et l'éther, qui ne sentent pas du tout le musc. Ils fondent vers 61-62°.

Calculé pour $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2$		Trouvé
Az	12.5	12.67

L'analyse montre que l'on a affaire à un dinitrobutylbenzène.

---

(1) *Berichte*, t. XXVII, p. 1610.
(2) *Monatschefte für Chemie*, IX, p. 613-625.

L'huile présente avant la cristallisation une teneur en azote de 13,01 °/₀. Elle était donc souillée par une trace de produit trinitré.

Le dinitrobutylbenzène peut être transformé par traitement avec le mélange d'acide azotique et sulfurique à chaud en dérivé trinitré. Celui-ci cristallise dans l'alcool en aiguilles blanc-jaunâtres, qui fondent à 108-109°. Il ne possède pas, lui non plus, l'odeur du musc.

Calculé pour $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$		Trouvé
Az	15.61	15.29

Sur l'éthylbutylbenzène (1). — Dans la préparation de cet hydrocarbure par la méthode de Friedel et Crafts, à partir d'éthylbenzène, de chlorure d'isobutyle, ou de chlorure de pseudobutyle en présence du chlorure d'aluminium, on a observé que ce dernier, si la réaction est aidée par la chaleur, agit bien plus comme désorganisant et décomposant que comme synthétisant. Dans cette synthèse, il est donc essentiel, si l'on veut avoir un bon rendement en l'hydrocarbure dérivé, de maintenir la température relativement basse. Friedel et Crafts ont déjà établi antérieurement, que par l'action du chlorure d'aluminium, on effectue non seulement des réactions synthétiques, mais encore des dédoublements ou des migrations de radicaux alcooliques.

Lorsqu'on chauffe de l'éthylbenzène étendu par du sulfure de carbone, avec du chlorure d'isobutyle et du chlorure d'aluminium, comme il est d'usage dans la préparation du butyltoluène, il se produit un violent dégagement d'acide chlorhydrique ; mais,par une étude plus minutieuse du produit de la réaction purifié par la vapeur d'eau, on peut constater qu'il ne s'est formé que très peu d'éthylbutylbenzène. On obtient par des fractionnements répétés au tube Lebel, après avoir chassé le sulfure de carbone,des distillats passant entre 138° et 250°. Il n'y avait pour ainsi dire plus d'éthylbenzène ; au contraire, on obtint une quantité assez considérable d'un liquide bouillant vers 155-160°, puis une fraction plus considérable passant vers 167-170°. Il passe ensuite un distillat qui renferme une quantite considérable de butyltoluène bouillant à 185°(2). On obtint seulement une petite quantité d'une fraction passant vers 200°, dans laquelle devait se trouver vraisemblablement, à côté d'un peu de butylxylène formé, l'éthybutylbenzène. Cette fraction ne montra aucun point d'ébullition fixe, malgré de nombreuses distillations au tube Lebel : il était donc à supposer qu'elle consistait en un mélange d'hydrocarbures. Il passe enfin une plus grande quantite de fractions bouillant plus haut.

Comme la synthèse de cet hydrocarbure à chaud donnait un si mauvais rendement, j'ai essayé de voir si ce rendement s'améliorerait à température plus basse. Dans ce but, on a mélangé 100 grammes d'éthylbenzène, 20 grammes de chlorure de pseudobutyle, et 2 à 3 grammes de chlorure d'aluminium, dans un ballon refroidi par de l'eau à 8 ou 10°. Il se produit un violent dégagement de gaz chlorhydrique qui cesse au bout de quelque temps. Il ne se produit plus alors de dégagement de gaz chlorhydrique par addition d'une nouvelle quantité de chlorure d'aluminium. Lorsqu'on traite le produit de la réaction, on observe qu'il renferme un peu plus d'éthylbutylbenzène que d'après la méthode ci-dessus, mais que cependant la quantité des autres hydrocarbures est toujours prépondérante. On tenta alors une troisième expérience. On employa, au lieu de chlorure d'aluminium, le chlorure de fer sublimé, dont l'action est plus douce. Dans un ballon sec, on mélange 200 grammes d'éthylbenzène, et 40 grammes de chlorure de pseudobutyle, et on additionne ce mélange de 5 grammes de chlorure de fer sublimé. Le ballon est placé dans un mélange réfrigérant à — 9-10° ; il se produit un violent dégagement de gaz chlorhydrique, qui cesse au bout de deux jours environ. Une nouvelle addition de chlorure de fer n'occasionne plus la production de vapeurs chlorhydriques. Le mélange de réaction est lavé avec de l'eau, et distillé dans la vapeur d'eau. L'huile qui est entraînée est séchée et distillée au Lebel. On obtient ainsi peu d'hydrocarbures passant au-dessous de 200°. La majeure partie distille entre 200-225°. Par une nouvelle distillation, cette fraction donne un distillat passant exactement à 205-206°.

On obtient ainsi 73 grammes d'hydrocarbure pur. Cette dernière méthode est la plus avantageuse pour la préparation de l'éthylbutylbenzène ; c'est avec elle qu'on obtient le meilleur rendement.

Calculé pour $C^{12}H^{18}$		Trouvé
C	88.88	88.99
H	11.11	10.95

On peut avantageusement sulfoner l'hydrocarbure à froid.

On opère de la façon suivante : On ajoute lentement l'hydrocarbure à 3 à 4 parties d'acide ulfurique concentré, auquel on a ajouté 5 °/₀ d'acide sulfurique fumant (contenant 25 °/₀

(1) *Berichte*, t. XXVII, p. 1611. (2) *Berichte*, XXIV, p. 2842.

d'anhydride), et on agite le mélange, jusqu'à ce que l'hydrocarbure soit complètement dissous. Le mélange est alors chauffé encore quelque temps au bain-marie, jusqu'à ce qu'un échantillon étendu d'eau reste absolument clair. Si l'on entreprend la sulfonation de l'hydrocarbure directement au bain-marie, celle-ci se produit mal, puisqu'on perçoit aussitôt l'odeur d'acide sulfureux, et la masse est partiellement carbonisée.

On obtient facilement le sel de sodium de l'acide sulfonique de l'hydrocarbure, en versant dans l'eau le mélange de sulfonation, et en y ajoutant une solution concentrée de sel marin. Par refroidissement, le sel se sépare sous forme de lamelles blanches brillantes. Si on les sèche à 100°, et qu'on les traite d'abord par le perchlorure de phosphore, puis par l'ammoniaque alcoolique, on obtient la sulfamide de l'hydrocarbure. On peut l'obtenir très facilement pur en la lavant d'abord à l'eau froide, puis la faisant cristalliser dans l'alcool à 55 °/₀. On a ainsi de belles lamelles blanches qui fondent vers 98°.

	Calculé pour $C^{12}H^{17}SO^2AzH^2$	Trouvé
C	59.75	59.61
H	7.88	7.91
Az	5.80	6.05

L'hydrocarbure se dissout facilement dans l'acide sulfurique fumant : il suffit de chauffer au bain-marie pendant quelques minutes, pour transformer tout l'hydrocarbure en acide sulfonique. Si on traite le sel de sodium bien desséché de cet acide sulfonique, d'abord par le perchlorure de phosphore, puis par l'ammoniaque alcoolique, on obtient la sulfamide de l'acide disulfonique de cet hydrocarbure. Elle cristallise dans l'alcool à 55 °/₀, en beaux prismes blancs épais qui fondent à 228-229°.

Calculé pour $C^{12}H^{16}(SO^2AzH^2)^2$	Trouvé
45.0	44.97
5.25	6.33

Le sulfochlorure de cet acide disulfoné cristallise également en grands prismes épais.

L'hydrocarbure se nitre très difficilement ; la réaction a lieu beaucoup plus péniblement que pour le butyltoluène. Il faut chauffer très longtemps au bain-marie, jusqu'à ce que l'on obtienne un produit nitré solide. On ajoute lentement, d'après la méthode connue, l'hydrocarbure dans un excès d'acide azotique, et on chauffe le liquide pendant longtemps au bain-marie. Le produit nitré obtenu alors est cristallisé dans l'alcool ; il se présente sous forme d'aiguilles blanc-jaunâtres, fondant vers 140°. Leur analyse correspond à un dérivé dinitro ; l'odeur de musc est très faible.

	Calculé pour $C^{12}H^{16}(AzO^2)^2$	Trouvé
Az	11.11	11.74

J'ai essayé de transformer ce produit dinitré en produit trinitré par l'action prolongée de l'acide nitrosulfurique. Quoique je l'aie chauffé pendant tout un jour au bain-marie, on peut retirer inaltéré du mélange nitrificateur le produit dinitré.

L'analyse indique une teneur en azote de 11.54 °/₀.

Il m'est arrivé cependant une fois d'obtenir, après une longue et énergique nitration, une petite quantité de trinitroéthylbutylbenzène qui avait une très forte odeur de musc (1). La grande solubilité dans l'alcool, et le peu d'aptitude à la cristallisation distinguent très nettement ce produit nitré des autres.

Sur les phénols du butyltoluène et de leurs éthers (2). — Il était d'un grand intérêt de savoir quelle est, au point de vue du parfum musqué, l'influence de l'introduction du groupe méthoxyle dans le trinitrobutyltoluène. Pour y arriver, on a suivi des chemins différents. D'abord, on a préparé les phénols du butyltoluène, on les a ensuite nitrés, puis éthérifiés. Les phénols de butyltoluène ont été obtenus, en chauffant au réfrigérant ascendant de la manière connue, les crésols avec de l'alcool isobutylique et du chlorure de zinc. On a d'abord préparé le butylorthocrésol du point d'ébullition 235-237, dont les propriétés furent complètement identifiées avec celles du crésol butylé d'Effront (3). On a nitré ce crésol ; on doit opérer très prudemment, sinon il se produit très facilement une réaction d'une telle violence, que le phénol est entièrement carbonisé. Ce qu'il y a de mieux, c'est de nitrer en faisant tomber goutte à goutte et lentement le crésol dissous dans l'acide acétique, dans de l'acide azotique fortement refroidi. Le produit nitré, précipité par l'eau et bien lavé, cristallise dans l'alcool en belles aiguilles jaunes, qui fondent vers 85-86°. Il est peu soluble dans l'eau, il la colore en jaune intense. Il se dissout facilement dans une lessive étendue de soude.

(1) *Berichte*, XXIV, p. 2842.
(2) *Berichte*, t. XXVII, p. 1614.
(3) *Berichte*, XXIV, p. 2842.

Calculé pour $C^6CH^3. C^4H^9. (OH) AzO^2)^3$		Trouvé
Az	14.04	14.19

Le trinitrobutylcrésol a été éthérifié, en transformant en sel d'argent (aiguilles brunes), le sel amoniacal correspondant par précipitation avec le nitrate d'argent, puis en le chauffant au réfrigérant ascendant pendant plusieurs heures, avec la quantité calculée d'iodure de méthyle. Le liquide filtré de l'iodure d'argent abandonne l'éther cristallisé en aiguilles brillantes blanc-jaunâtres.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Les aiguilles fondent vers 69-70°, et ne possèdent pas l'odeur du musc. Si à partir du crésol butylé, on prépare d'abord l'éther, puis ensuite, à partir de celui-ci, le produit nitré, on obtient un éther nitré qui possède exactement les mêmes propriétés que le précédent. L'éther a été préparé par ébullition du butylcrésol, avec l'iodure de méthyle et l'hydrate de potasse, dissous dans l'alcool méthylique.

Calculé pour $C^{12}H^{18}O$		Trouvé
C	80.9	80.5
H	10.1	9.93

Calculé pour $C^6(CH^3) (C^4H^9) (OCH^3) (AzO^2)^3$		Trouvé
Az	13.42	13.44 à partir du sel d'Ag.
		13.31 a partir de l'ether

Comme il est très vraisemblable que dans la préparation synthétique du butylcrésol, le groupe isobutylique se soit transformé en tertiaire, on prépare en vue d'une comparaison nécessaire, le crésol, qui renferme le groupe butyle tertiaire. Si on fait bouillir l'ortho-crésol avec le chlorure de pseudobutyle et du chlorure de zinc, dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant, il se fait aussitôt une vive réaction, et le liquide se sépare en deux couches. Cette circonstance précise la fin de la réaction. Après refroidissement, toute la masse est versée dans l'eau, et l'huile extraite à l'éther. Après distillation de l'éther, l'huile est traitée par une solution étendue de soude, pour éliminer un peu d'éther du crésol. La plus grande partie de l'huile se dissout, tandis qu'il ne reste qu'une petite quantité non dissoute. Celle-ci est distillée dans la vapeur d'eau. On fait passer dans la solution claire résiduelle un courant d'acide carbonique, qui précipite le crésol butylé, on sèche, et on soumet à la distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide jaunâtre, visqueux, à odeur aromatique, bouillant vers 235-237°.

Il brunit à l'air, mais ne se concrète pas par refroidissement. Dans la nitration, on observe les mêmes propriétés que pour le crésol décrit. Le dérivé trinitré cristallise également dans l'alcool en belles aiguilles jaunes fondant à 85-86°. L'éther méthylique de ce butylcrésol fond également vers 69-70° ; il a aussi les mêmes propriétés que celui décrit plus haut. Il résulte en toute certitude de ces faits, que dans les deux crésols se trouve le même groupe butyle, et que le groupe isobutylique s'est transformé en groupe butylique tertiaire.

Si on fond dans une capsule d'argent, avec de la potasse, le sel de sodium de l'acide butyltoluènesulfonique, qui a été préparé à partir du m-butyltoluène, on obtient un phénol qu'on peut complètement identifier avec celui décrit plus haut. Il bout également à 235-237°, et constitue une huile jaune qui ne se concrète pas, même à froid. La constitution de ce crésol est ainsi, d'après Effront (2)

CH^3

OH

$C (CH^3)^3$

Calculé pour $C^{11}H^{17}O$		Trouvé
C	80.4	80.12
H	9.80	9.98

Si l'on traite l'huile par l'acide nitrique, d'après la méthode connue, on obtient un dérivé trinitré, qui fond également à 85-86°, et cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes. En outre, l'éther de ce phénol était complètement identique avec celui décrit plus haut.

Si à la place de l'orthocrésol on emploie, pour préparer le butylcrésol, le méta ou le paracrésol, on obtient des produits qui, même après refroidissement, ne se solidifient pas. Leurs points d'ébullition sont voisins de celui de l'o-butylcrésol. Ils ont les mêmes allures au point de vue de la nitrification. Mais les produits nitrés ne possèdent pas la même aptitude à la cristallisation, que le dérivé trinitré de l'o-butylcrésol : au contraire ses produits cristallisent

(2) *Berichte*, XVII, p. 2324.

très difficilement. Malgré de très nombreux essais, ces liquides restent toujours huileux et gras. De même leurs éthers, que l'on obtient en chauffant au réfrigérant ascendant leurs sels d'argent avec l'iodure de méthyle en solution éthérée, ne cristallisent pas, et restent huileux. Ces crésols nitrés ne présentent pas davantage l'odeur musquée.

J'ai essayé en outre de préparer d'une autre manière l'éther phénolique du butyltoluène, dans l'espoir d'arriver de cette manière à des produits nitrés à odeur musquée, de l'éther du crésol butylé. Dans mes premiers travaux (1) sur le trinitrobutyltoluène, j'ai prouvé avec une certaine certitude que la position des trois groupes nitrés dans le musc artificiel est symétrique. On a préparé dans ce but des combinaisons qui se distinguent du trinitrobutyltoluène, en ce qu'elles renferment des groupes méthoxylés ou des groupes semblables, dans des positions symétriques par rapport aux groupes nitrés. L'éther méthylique du m-crésol pur a été chauffé au bain-marie au réfrigérant ascendant avec du bromure d'isobutyle, ou du chlorure de pseudobutyle en présence du chlorure d'aluminium, jusqu'à cessation du dégagement du gaz chlorhydrique. La réaction une fois terminée, la masse est mélangée à l'eau, et distillée dans la vapeur d'eau. Après distillation, l'huile est séchée et soumise au fractionnement au tube Lebel. Il passe d'abord de l'éther du crésol inaltéré, puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210°. On fractionne à partir de ce moment, jusqu'à ce que la température soit de 230°. Il reste alors un peu d'huile, bouillant au delà. La fraction 210-230° fut distillée de nouveau, et la majeure partie passa entre 222 et 224°.

En vue d'une purification plus complète, on distilla de nouveau sur du sodium, et presque tout passa entre 222 et 224°. On obtient le meilleur rendement en éther du crésol butylé, en employant pour la synthèse un mélange de 5 parties d'éther, 1 partie de bromure de butyle, et 1/5 ou 1/10 de chlorure d'aluminium.

Calculé pour $C^{12}H^{18}O$		Trouvé
C	80.9	80.48
H	10.10	10.4

La nitration de l'éther s'effectue pour le mieux de la manière suivante :

On l'étend d'un poids égal d'acide acétique, et on fait tomber goutte à goutte le mélange dans l'acide azotique fumant à 85 %. Pour compléter la réaction, on chauffe le mélange quelque temps au bain-marie, et ensuite on verse dans l'eau. Comme dans ces conditions, si prolongée que soit la chauffe, il reste toujours, sous forme huileuse, une petite portion du produit nitré, on porta l'éther étendu d'acide acétique dans l'acide nitrosulfurique, dans l'espoir d'obtenir un produit nitré complètement solide. On chauffa encore quelque temps le mélange au bain-marie. On obtint alors un produit nitré qui, versé dans l'eau, se solidifiait complètement, et possédait énergiquement l'odeur du musc. Dans une étude plus complète du produit cristallisé dans l'alcool, on constata que par l'action de l'acide nitrosulfurique, le groupe butylé de l'éther en question avait été enlevé. Le produit avait le point de fusion de l'éther méthylique du trinitro-m-crésol.

Calculé		Trouvé		
Az	16.3	16.52	16.53	16.7

Au contraire, on aurait 13,42 % pour l'éther butylé nitré.

L'odeur musquée du produit provenait d'une petite impureté de l'éther nitré butylé ; car cet éther possède une odeur musquée si intense, que les quantités les plus minimes suffisent pour communiquer l'odeur du musc à un autre corps.

Les éthers propylique et amylique présentent la même particularité vis-à-vis de l'acide nitrosulfurique, et ont également l'odeur du musc. Ils perdent très facilement dans la nitration le groupe propylique ou amylique, et fournissent alors l'éther méthylique du trinitro-m-crésol. En opérant un peu plus prudemment la nitration de l'éther au moyen de l'acide nitrosulfurique, on obtint des produits qui avaient une violente odeur de musc. Cependant, cristallisés dans l'alcool, ils fournissent toujours à l'analyse une teneur trop étendue en azote (14,51 et 15,61 d'azote %) ; malgré toutes les précautions, on ne put réussir à obtenir par cette méthode un produit pur. On tenta, par suite, d'arriver au même but par la première méthode. On obtint alors des mélanges de dérivés dinitré et trinitré.

Calculé pour	l'éther dinitré	Trinitré	Trouvé		
C	53.73	46.00	50.69	52.32	
H	5.97	4.79	5.41	5.60	
Az	10.44	13.42	11.98	11.32	11.74

Le mélange possède une très forte odeur de musc ; on peut le purifier par dissolution dans l'alcool absolu. L'éther méthylique du dinitrobutylcrésol y est beaucoup moins soluble

(1) *Berichte*, XVII, p. 2324.

que l'éther trinitré. De la solution concentrée, le premier corps se sépare sous forme huileuse, tandis que l'éther trinitré reste dissous. Il cristallise de cette solution par évaporation lente sous forme de petites lamelles blanc-jaunâtres. Par de nombreuses cristallisations dans l'alcool, on peut les obtenir à peu près pures. Je n'ai pas réussi jusqu'à présent à obtenir un produit complètement pur. Je n'avais pas assez de substance pour la purification.

	Calculé	Trouvé
Az	13.42	12.65

L'odeur de l'huile séparée de l'alcool est repoussante, tandis que le produit trinitré cristallisé a une très forte odeur de musc. A la lumière, les cristaux se colorent bientôt en jaune.

Pour fixer la situation du groupe butyle dans l'éther du butylcrésol, j'ai essayé de le soumettre à l'oxydation par le mélange chromique. Mais il est complètement brûlé; on ne réussit pas à obtenir un produit d'oxydation, duquel on puisse conclure à la situation du groupe butyle dans l'éther. Le mélange de réaction écume assez fort pendant l'ébullition, ce qui prouve qu'il se dégage de l'acide carbonique, et après refroidissement, on perçoit l'odeur de l'acide acétique. L'acide chromique, même à froid, agit comme oxydant sur l'éther ; si l'on ajoute par petites portions l'éther au mélange oxydant, il se produit un échauffement considérable, la masse écume fortement, et on constate immédiatement la formation du sulfate de chrome. L'éther est ici aussi complètement brûlé. Le permanganate de potassium agit également à froid et à chaud.

On a fait bouillir, comme il a été indiqué plus haut, l'anisol pur avec du bromure d'isobutyle ou du chlorure de pseudobutyle en présence de chlorure d'aluminium. On obtient de cette manière, par distillation fractionnée, un liquide à odeur aromatique bouillant vers 220-222°.

	Calculé pour $C^{11}H^{16}O$	Trouvé
C	80.48	80.00
H	9.75	9.84

On observe dans la nitration de cet éther, qu'il supporte beaucoup mieux l'action de l'acide nitrosulfurique, que l'éther méthylique du butylcrésol correspondant. Le groupe butyle ne se scinde pas dans ce cas comme l'éther nommé plus haut. Si on traite l'anisolbutylé au bain-marie par l'acide azotique, on obtient un dérivé dinitré, qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes jaunes ; elles ont l'odeur musquée, et fondent à 100-101°.

	Calculé pour $C^{11}H^{14}O(AzO^2)^2$	Trouvé
Az	11.76	11.42

En nitrant davantage l'éther ou son produit dinitré avec de l'acide nitrosulfurique à chaud, on obtient par cristallisation dans l'alcool des aiguilles jaunes fondant à 74-75°, et ne possédant pas une odeur sensible de musc.

	Calculé pour $C^{11}H^{13}O\ (AzO^2)^3$	Trouvé
Az	14.04	13.60

Contribution à l'étude du butyltoluène bromé (1). — Comme il y a un certain intérêt à voir de quelle manière l'introduction du chlore ou du brome dans le trinitrobutyltoluène influence son odeur musquée, j'ai préparé dans ce but le butyltoluène bromé. J'ai préparé cet hydrocarbure halogené d'après la méthode de Kelbe, à partir de l'acide sulfonique, en remplaçant par un atome de brome le groupe sulfonique. On fait tomber goutte à goutte et lentement à 50°, la quantité calculée de brome dissoute dans l'acide bromhydrique (1 molécule de brome pour 1 molécule d'acide sulfonique), dans la solution aqueuse du sel de sodium de l'acide butyltoluènesulfonique, ou dans l'acide libre. Le brome disparaît bientôt, et il se précipite au bout de peu de temps une huile jaune, qui est l'hydrocarbure bromé. En outre, il se forme encore un acide sulfo-bromé, qui reste en solution. Lorsque tout le brome a été additionné, on maintient la liqueur au bain-marie à la température indiquée plus haut, jusqu'à ce que tout le brome ait disparu, et que la solution ne soit plus que faiblement jaunâtre. L'huile qui s'est précipitée est alors rassemblée dans un entonnoir à séparation, lavée à l'eau, séchée, et soumise à la distillation fractionnée. Vers 240-242°, il passe un liquide presque incolore, possédant une odeur aromatique. C'est là le bromo-butyltoluène.

	Calculé pour $C^{11}H^{15}Br$	Trouvé
C	58.14	58.15
H	6.6	6.96

Cet hydrocarbure bromé a donc la constitution suivante :

(1) *Berichte*, t. XXVII, p. 1619.

CH^3

Br

C^4H^9

L'action de l'acide azotique sur l'hydrocarbure bromé est très énergique. On ne peut pas employer, dans le cas actuel, l'acide nitrosulfurique, car celui-ci, malgré un fort refroidissement, et une dilution considérable dans l'acide acétique de l'hydrocarbure bromé, agit si vivement sur lui, qu'il se produit d'abord un départ de brome, puis une carbonisation. On opérait en conséquence la nitration de la manière suivante : on fit tomber goutte à goutte l'hydrocarbure bromé en solution acétique dans de l'acide azotique fumant fortement refroidi. Après un repos prolongé, la masse est chauffée au bain-marie, précipitée par l'eau, et lavée.

Le produit nitré se sépare alors sous forme d'une huile jaune qui ne se solidifie pas, même dans un mélange réfrigérant. Le produit peut être débarrassé par la vapeur d'eau, d'une petite portion du produit mononitré. On a observé à l'analyse que l'huile donnait des nombres trop faibles pour la teneur en azote avant la distillation dans la vapeur d'eau, et que dans cette distillation, il ne passe qu'une petite quantité d'une huile volatile. L'huile qui restait, et dont la quantité était insuffisante pour déterminer le point d'ébullition, donne à l'analyse, après une dessiccation prolongée, des nombres correspondants au bromo-dinitrobutyltoluène pur. Elle a une odeur aromatique particulière ne rappelant en rien celle du musc.

	Calculé pour $C^{11}H^{13}Az^2OBr^4$	Trouvé
Az	8.83	8.70

On n'a pas pu transformer le dérivé dinitré en produit trinitré en poussant plus loin la nitration.

On peut également préparer les dérivés halogénés du butyltoluène, en faisant agir le chlore ou le brome sur l'hydrocarbure. Dans ce but, on fait arriver lentement la quantité calculée de brome (2 molécules), dans une quantité pesée de l'hydrocarbure additionnée préalablement de quelques grammes d'iode, afin d'accélérer la réaction, en même temps qu'on refroidit le liquide en l'entourant de glace. Chaque goutte de brome détermine, par son union avec le butyltoluène, une réaction énergique accompagnée d'un vif échauffement, et d'un dégagement considérable d'acide bromhydrique. Ce dégagement cesse dès qu'on ajoute tout le brome. Le produit est alors agité à plusieurs reprises avec une solution étendue de soude pour enlever l'excès d'iode, puis soumis à la distillation dans la vapeur d'eau. L'huile qui passe alors est rassemblée, séchée, et fractionnée au tube Lebel. On constate l'absence complète d'hydrocarbure inaltéré. La température du thermomètre s'élève rapidement à 231°, sans qu'il passe une fraction sensible au-dessous de cette température. Comme le butyltoluène bout à 185°, on avait ainsi la preuve qu'il n'y en avait plus, et qu'il s'était transformé, sous l'action du brome, en un autre dérivé. On a purifié par une nouvelle distillation au tube Lebel la fraction passant entre 230 et 250°. La majeure partie de cette fraction passe vers 238-242°, en sorte qu'on peut admettre, en toute certitude, comme exact ce point d'ébullition pour le bromobutyltoluène formé. Ce produit est une huile presque incolore, d'une odeur aromatique. Le point d'ébullition et les autres propriétés de ce corps semblent indiquer qu'il est très analogue à l'hydrocarbure bromé obtenu à partir de l'acide sulfonique. Une combustion du bromobutyltoluène, obtenue par bromuration directe du butyltoluène, a donné les nombres suivants. Vraisemblablement, les produits sont identiques.

	Calculé pour $C^{11}H^{15}Br$	Trouvé
C	58.15	58.10
H	6.67	6.67

On observe dans la nitration de ce produit la même méthode vis-à-vis de l'acide nitrosulfurique qu'avec l'hydrocarbure halogéné, décrit tout d'abord. On dissout également ce produit dans l'acide acétique, et on verse lentement la solution dans l'acide azotique. On fait tomber goutte à goutte, en refroidissant à l'aide de glace, l'hydrocarbure dissous dans deux parties d'acide acétique, dans quatre parties d'acide azotique fumant, et on abandonne le tout au repos pendant quelque temps, à la température ambiante.

Comme je voulais d'abord préparer le produit mononitré, on chauffa le produit de la réaction pendant quelques instants seulement au bain-marie, en s'écartant en cela de la méthode décrite plus haut. On verse alors dans l'eau pour éliminer quelque peu d'hydrocarbure qui a échappé à l'attaque, et on distille dans la vapeur d'eau. Cet hydrocarbure passa d'abord, tandis que le produit nitré vint plus tard. On le reconnaît facilement avec quelque attention à la forme des gouttes d'huile qui passent ; c'est d'abord une huile légère, qui est l'hydrocar-

bure inaltéré. Dès qu'il passe avec la vapeur d'eau des gouttes d'huile épaisses et lourdes, on est certain que c'est le produit nitré. On doit faire passer très longtemps de la vapeur d'eau, jusqu'à ce que tout le mononitrobromobutyltoluène ait été entraîné. La petite quantité présente du produit dinitré est à peine volatile dans la vapeur d'eau, et dans l'essai décrit plus haut, on constata qu'il n'y avait que du produit mononitré.

L'huile distillée dans la vapeur d'eau est plus lourde que l'eau, et s'accumule au fond du vase ; on décante, et on extrait à l'éther absolu. Pour éliminer les traces d'acide azotique, on agite la solution éthérée à plusieurs reprises avec une solution étendue de soude, dans un entonnoir à séparation, et on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée. On distille l'éther, et on dessèche d'abord au bain-marie, ce qu'on peut faire, puisque l'huile est très peu volatile avec la vapeur d'eau, puis plus complètement, par séjour dans le vide sur l'acide sulfurique.

Cette huile se décompose facilement par distillation, et se colore à l'air en jaune foncé. Fraîchement préparée, c'est un liquide à odeur aromatique.

	Calculé pour $C^{11}H^{13}BrAzO^{2}$	Trouvé
Az	5.33	5.14

Si on chauffe plus longtemps au bain-marie l'hydrocarbure bromé, ou son dérivé mononitré, avec de l'acide azotique fumant, on obtient un produit de réaction qui, lorsqu'on le verse dans l'eau, n'est plus huileux, mais solide. Cristallisé dans l'alcool à 50 ou 60 °/₀, il forme des aiguilles jaunes fondant à 107-108°. Elles ne possèdent pas l'odeur musquée.

	Calculé	Trouvé
Az	8.83	8.89

On n'a pas réussi à introduire un nouveau groupe nitré dans le dinitrobromobutyltoluène, à l'aide d'acide azotique fumant; malgré une chauffe prolongée au bain-marie, on n'obtient pas de produit trinitré. Lorsqu'on se sert pour la nitration d'acide nitrosulfurique, il se dégage des vapeurs d'acide bromhydrique, indice d'une décomposition.

Si on fait agir, d'après Kelbe, du brome à 20 ou 30° sur l'acide sulfonique libre, ou sur son sel de sodium, on obtient surtout un acide sulfobromé. Il se forme très peu du produit bromé décrit plus haut. L'acide sulfobromé est très soluble dans l'eau; il est en belles lamelles blanches brillantes ; son sel de sodium et son sel de plomb cristallisent en grandes feuilles satinées. On a tenté sans succès de préparer le bromobutyltoluène, à partir de l'acide sulfobromé correspondant, en le chauffant en tube scellé à 150-180° avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfonique reste inaltéré.

L'acide nitrosulfurique n'agit pas si vivement sur l'acide sulfobromé que sur l'acide sulfonique non bromé du butyltoluène. Par l'action de la chaleur au bain-marie, le groupe sulfoné n'est déplacé que très lentement par l'acide azotique; au bout d'une chauffe d'un jour au bain-marie, on n'obtient que des traces d'une substance qui est insoluble dans l'eau, et n'est autre que le trinitrobutyltoluène.

La plus grande partie du produit nitré était très soluble dans l'eau ; c'était donc un acide nitrobromosulfonique.

L'étude de ce corps n'est pas encore terminée ; on reviendra ultérieurement sur ce sujet. L'acide nitrobromosulfonique soluble dans l'eau était complètement inodore.

Sur la butylnaphtaline (1). — On chauffe au bain-marie 12 parties de naphtaline et 6 parties de bromure d'isobutyle, et on additionne peu à peu le mélange d'une partie de chlorure d'aluminium. Dès que la réaction est terminée, on distille dans la vapeur d'eau; l'hydrocarbure passe très difficilement. Il bout à 210°, et donne un picrate fondant à 96° (aiguilles jaunes) (Wegscheider, M. S. 237). Le groupe butyle doit être à l'état tertiaire dans cet hydrocarbure.

Si l'on nitre à l'aide d'acide nitro-sulfurique, on obtient un produit rouge brun qui cristallise dans l'alcool en houppes. Il n'a pas l'odeur du musc. Par fusion, le produit nitré suinte vers 50°, et n'est fluide qu'à 79-80°(2).

---

(1) *Berichte*, t. XXVII, p. 1623.

(2) Calculé pour le trinitrobutylnaphtalène: Az 13.16 ; Trouvé 13.21 — 13.01

SUR LA COMPOSITION ET LES EXIGENCES DES CÉRÉALES

Par **M. H. Joulie.**

(*Suite.*) (1)

Le Froment ou Blé.

Le froment, qui constitue la principale nourriture de l'homme, est connu de toute antiquité. Pendant de longs siècles, il a été cultivé empiriquement, sans que l'on se préoccupât, en aucune façon, de ses exigences particulières. On se bornait à transporter sa culture sur des terres nouvelles, à mesure que les anciennes se montraient épuisées.

Les besoins modernes des populations denses de l'Europe ne pouvant plus se contenter de ce système par trop primitif, la culture du froment s'est modifiée, et a trouvé dans les assolements des conditions plus favorables à sa conservation sur les mêmes surfaces. Mais les assolements n'étaient eux-mêmes qu'une méthode empirique qui devait nécessairement faire place, un jour, à une méthode rationnelle permettant de cultiver le blé indéfiniment, ou au moins très longtemps sur le même sol, si on y trouvait intérêt. C'est la recherche des éléments de cette méthode nouvelle qui a fait l'objet des études de la chimie agricole moderne, dont les premiers initiateurs ont été Théodore de Saussure, et surtout Boussingault. On ne sera donc pas surpris de voir s'ouvrir l'exposé que nous avons à faire de l'histoire chimique du froment, par l'examen d'une question qui a préoccupé Boussingault et les principaux agronomes de son temps, aussi bien que ses successeurs dans la carrière de l'agronomie de précision.

Maximum de développement et maximum de richesse. — Cette question est celle de l'époque où le blé présente son maximum de développement, et son maximum de richesse par rapport à chacun des éléments qui concourent à sa formation.

La plupart des physiologistes s'accordaient à penser que pour les plantes annuelles, comme le froment, l'accroissement de la matière sèche et, par suite, de tous les éléments qui la composent devait se prolonger jusqu'à la maturité complète du grain qui est le but final de leur végétation. Les agriculteurs partageaient cette opinion, et affirmaient qu'une récolte fauchée lors de la floraison appauvrissait beaucoup moins la terre que si on la laissait arriver à maturité. Cependant Mathieu de Dombasle avait adopté l'opinion contraire (2). Il soutenait que les plantes herbacées, arrivées à floraison, contiennent la presque totalité des principes qu'elles doivent tirer du sol, et il appuyait cette affirmation sur des raisons agricoles et, finalement, sur l'expérience suivante :

« Le 26 juin, le blé étant en fleur, on marqua 40 pieds bien égaux entre eux. On arracha vingt de ces pieds, laissant les autres en observation. Après avoir nettoyé et desséché les vingt premiers plants, on trouva qu'ils se composaient de :

Racines, 42 gr. 6. Tiges, feuilles et épis, 126 gr. 2. Total : 168 gr. 8.

Lors de la moisson, qui eut lieu le 28 août, on enleva du champ les vingt pieds restants ; ils donnèrent :

Racines 27 gr. 2. Paille et balles 85 gr. 7. Grains 66 gr. 5. Total : 179 gr. 4.

En deux mois, les plants n'avaient augmenté que de 11 grammes, c'est-à-dire à peu près du seizième de leur poids. Le blé avait donc acquis, depuis la semaille jusqu'à la floraison, les quinze seizièmes de son poids total. »

Cette expérience montre également, que si on avait fauché le blé au moment de sa floraison, il aurait laissé dans le sol, par ses racines, le quart de son poids de matière végétale, tandis qu'après la moisson il n'en a plus laissé qu'un septième. Mathieu de Dombasle trouvait dans cette circonstance l'explication de l'observation des cultivateurs, et disait que si la récolte fauchée à floraison épuise moins la terre qu'à maturité, c'est parce qu'elle y laisse une plus grande quantité de racines.

Mais l'expérience de Mathieu de Dombasle ne tenait compte que du poids de matière végétale produit. On devait se demander si les éléments tirés du sol ne continuaient pas à augmenter dans la plante, alors même que son poids total restait à peu près stationnaire.

Boussingault reprit donc cette étude, et soumit à l'analyse des échantillons proportionnels, de manière à connaître le mouvement du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et des matières minérales (cendres).

Le 19 mai 1844, il choisit, dans un champ de froment, une place où la végétation lui parut bien uniforme, et il arracha 450 plants qui furent débarrassés de la terre adhérente aux racines par un lavage, puis desséchés et pesés.

Le 9 juin, au moment où le froment entrait en fleur, on fit une seconde opération semblable, et, enfin, on en fit une troisième le 15 août, au moment de la moisson.

Ces récoltes, après dessiccation à l'air, donnèrent lieu aux constatations suivantes :

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison de Septembre 1894, p. 641.
(2) *Agronomie, Chimie agricole et physiologie*, par Boussingault, tome V, pages 135 et suivantes.

	19 Mai.	9 Juin.	15 Août.
	Grammes.	Grammes.	Grammes.
Grain	»	»	677.1
Tiges et feuilles	277.4	960.5	1082.0
Racines	46.0	99.5	121.0
Total	323.4	1060.0	1880.1

contenant :

Carbone	120.6	406.5	699.4
Hydrogène	18.7	66.8	187.8
Oxygène	166.0	552.3	960.7
Azote	5.8	9.5	16.9
Cendres	12.0	26.5	75.2

Il résulte de ces chiffres qu'entre la floraison et la maturité, le poids des plants a presque doublé. Mais, si on calcule l'accroissement journalier, on voit que la vitesse d'assimilation s'est fortement ralentie pour le carbone et l'oxygène, beaucoup moins pour l'hydrogène et l'azote et s'est, au contraire, un peu accélérée pour les matières minérales.

On a, en effet :

	DU 19 MAI AU 9 JUIN		DU 9 JUIN AU 5 AOUT	
	En 21 jours.	Par jour.	En 56 jours.	Par jour.
	Grammes.	Grammes.	Grammes.	Grammes.
Augmentation de poids	736.6	35.0	820.1	14.6
Eléments fixés. Carbone	285.5	13.6	293.4	5.2
Hydrogène	48.1	2.3	121.0	2.2
Oxygène	386.3	18.4	408.4	7.3
Azote	3.7	0.176	7.4	0.132
Matières minérales	14 5	0.69	48 7	0.87

Boussingault est donc arrivé à des résultats bien différents de celui de Mathieu de Dombasle, puisque, dans son expérience, non seulement le poids total de la plante s'est accru jusqu'à la maturité, mais encore le poids des racines s'est accru d'un cinquième, et la vitesse d'assimilation a augmenté pour les matières minérales, et n'a que peu diminué pour l'azote.

Si on avait fauché la récolte le 9 juin, il est donc évident que la terre eût été beaucoup moins épuisée, qu'en attendant l'époque de la maturité.

L'expérience de Boussingault justifiait, par conséquent, l'opinion des praticiens à l'encontre des études de Mathieu de Dombasle.

Mais Boussingault n'avait suivi la croissance du blé que de loin en loin. Isidore Pierre (1) reprit cette étude 20 ans plus tard, en prélevant des échantillons beaucoup plus fréquemment. Son remarquable Mémoire suit le blé, pour ainsi dire, pas à pas, non seulement dans son développement total, mais encore dans la formation de chacun de ses organes, au moyen d'analyses détaillées, qui rendent compte des migrations de chaque élément pendant les diverses phases de sa végétation. Comme il a eu soin de tenir compte des surfaces de terre sur lesquelles étaient prélevés ses échantillons, il a pu rapporter à l'hectare tous les chiffres trouvés. Le tableau suivant résume, au point de vue de la question qui nous occupe, les résultats de cette importante étude :

DÉVELOPPEMENT DU BLÉ, d'après Isidore PIERRE

	DATES DES PRÉLÈVEMENTS				
	11 Mai.	3 Juin.	22 Juin.	6 Juillet.	25 Juillet.
	Kilog.	Kilog.	Kilog.	Kilog.	Kilog.
Poids de récolte sèche à l'hectare	1417.01	3145.86	5684.11	6076.31	6040.21
Principaux éléments contenus. Azote	50.80	71.58	89.95	84.59	78.58
Acide phosphorique	9.76	11.91	18.66	17.66	16.15
Chaux	17.53	21.69	31.26	28.63	23.78
Potasse	22.19	23.40	27.05	27.90	23.53

(1) *Recherches expérimentales sur le développement du blé*, Delagrave, 1866.

Ces résultats montrent que l'assimilation des principaux éléments marche rapidement jusqu'au 22 juin, époque de la floraison, et cesse brusquement à cette époque, puisque déjà le 6 juillet, on constate une diminution notable dans les quantités contenues dans la masse de matière végétale produite par un hectare, bien que le poids total de cette masse ait continué de s'accroître. Mais du 6 juillet à la maturité, il se produit un phénomène encore plus inattendu. Non seulement les quantités des principaux éléments continuent à décroître, mais le poids total de matière végétale produit subit lui-même un abaissement très sensible, puisqu'il est de plus de un demi °/₀.

Il est clair que cette décroissance aurait échappé à Isidore Pierre si, comme Boussingault, il s'était contenté d'échantillonner ses blés à la floraison et à la maturité. C'est le prélèvement du 6 juillet qui lui a révélé cet étrange phénomène.

La conclusion pratique à tirer du travail d'Isidore Pierre est, en somme, confirmative de l'opinion de Mathieu de Dombasle et diamétralement opposée à celle de Boussingault.

En 1874, de nouvelles recherches sur le même sujet furent entreprises à l'observatoire de Montsouris, et publiées dans le Bulletin mensuel de cet établissement, alors dirigé par M. Marié-Davy (1).

Des échantillons de blé ont été prélevés à diverses époques, et soumis à l'analyse. Les résultats obtenus, calculés pour un mètre carré, sont consignés dans le tableau suivant que j'extrais du Bulletin même de Montsouris :

DATE DU PRÉLÈVEMENT	POIDS à l'état sec.	CENDRES	SILICE	ACIDE sulfurique	ACIDE phosphorique.	POTASSE	CHAUX
	Grammes.	Grammes	Grammes.	Grammes.	Grammes.	Grammes.	Grammes.
2 Mai	813	91.0	17.8	6.2	5.2	32.3	5.3
19 Mai	1129	100.4	21.8	8.5	5.6	38.2	7.1
Floraison 8 juin	1643	109.5	34.1	11.0	6.9	29.8	8.6
24 Juin	1673	96.4	39.1	7.8	8.5	28.8	6.1
8 Juillet	1441	70.9	28.9	5.2	5.6	18.6	5.2
22 Juillet	1233	»	»	»	»	»	»

On voit que ces résultats confirment ceux d'Isidore Pierre, en les accentuant plus fortement, car les diminutions de poids de la matière végétale sèche et des principaux éléments apparaissent plus tôt, et sont exprimées par des différences plus marquées.

La potasse a son maximum le 19 mai, près de trois semaines avant la floraison. Le 8 juin, à la floraison, les cendres, l'acide sulfurique et la chaux cessent d'augmenter, tandis que la matière végétale sèche, la silice et l'acide phosphorique continuent à augmenter pendant encore une quinzaine de jours. Après le 24 juin tout diminue.

En 1874, on avait négligé le dosage de l'azote ; en 1875, on reprit ces expériences pour combler cette lacune, et on arriva aux résultats suivants :

DATE DU PRÉLÈVEMENT	POIDS d'une tige moyenne sèche.	AZOTE contenu.
	Grammes.	Milligrammes.
14 Avril	0.13	5.4
3 Mai	0.39	8.7
15 Mai	1.69	15.1
31 Mai	2.53	28.2
15 Juin	3.16m	34.6m
1er Juillet	2.81	29.7
16 Juillet	2.72	26.9

Ces nouvelles expériences confirment les précédentes en ce qui concerne le poids total de matière végétale sèche et constatent que, pour l'azote, comme pour les autres éléments, il y a un maximum de richesse vers le 15 juin.

M. Dehérain, qui a reproduit ces résultats dans un intéressant article publié par les *Annales*

(1) *Bulletin mensuel de l'Observatoire de Montsouris*, nº 35, Novembre 1874, pages 205 et suivantes.

agronomiques (1), émet des doutes sur leur exactitude, à raison des quantités excessives de cendres qu'auraient contenu les plantes analysées à Montsouris.

Il trouve, en effet, que d'après les chiffres publiés pour l'*Annuaire météorologique et agricole de l'observatoire de Montsouris pour l'an 1875* (page 324), les blés auraient contenu :

Cendres °/₀ de matière sèche.	
Le 2 mai.....	11,1
Le 19 mai....	8,8
Le 8 juin.....	17,0
Le 24 juin	16,3
Le 8 juillet...	20,8

La proportion centésimale de cendres aurait donc été en augmentant jusqu'à la maturité, et dans de larges proportions, ce qui est en contradiction avec toutes les observations connues et avec les recherches de M. Dehérain lui-même.

L'observation de M. Dehérain serait parfaitement juste, si les chiffres sur lesquels elle est fondée étaient bien ceux qu'ont donnés les expériences de Montsouris. Mais il n'en est rien. Dans l'*Annuaire météorologique de* 1875, où M. Dehérain les a pris, il y a plusieurs fautes d'impression.

Pour avoir les chiffres réels, c'est-à-dire ceux que nous avons donnés ci-dessus, il faut les prendre dans le *Bulletin mensuel de Montsouris*, où ils ont été publiés pour la première fois (2). Voici, d'ailleurs, la comparaison des chiffres du Bulletin avec ceux de l'Annuaire, et les taux de cendres qui en résultent dans les deux cas :

DATE DU PRÉLÈVEMENT	DANS LE BULLETIN			DANS L'ANNUAIRE		
	PLANTE sèche au mètre carré.	CENDRES contenues.	CENDRES pour cent.	PLANTE sèche à l'hectare	CENDRES contenues.	CENDRES pour cent.
	Grammes.	Grammes.		Kilog.	Kilog.	
2 Mai.............	813	91.0	11.19	8130	910	11.1
19 Mai.............	1129	100.4	8.89	11290	1004	8.8
8 Juin.............	1643	109.5	6.66	6420	1095	17.0
24 Juin.............	1673	96.4	5.65	6730	964	16.3
8 Juillet.............	1441	70.9	4.92	3410	709	20.8

On voit que l'erreur de M. Dehérain vient de ce que les trois nombres soulignés sont inexacts dans l'Annuaire, et doivent être remplacés par les nombres 16430, 16730 et 14410. Les quelques lignes qui suivent le tableau de l'Annuaire sont d'ailleurs en contradiction évidente avec les nombres de ce tableau. Il y est dit, en effet, que le poids moyen de la plante sèche a augmenté jusque vers le 24 juin, tandis qu'il aurait diminué à partir du 8 juin, si les nombres du tableau étaient exacts.

Les expériences de Montsouris ont une assez grande importance pour qu'il nous ait paru indispensable de dissiper le doute que M. Dehérain, trompé par une faute d'impression, avait émis sur leur exactitude et, par conséquent, sur leur portée.

Mais ces expériences ont été faites dans des conditions toutes particulières.

Il serait intéressant de savoir si, dans la grande culture, les choses se passent de la même façon que dans les expériences physiologiques de Montsouris.

Les nombreux échantillons que nous avons analysés depuis plus de vingt ans nous donneront la réponse à cette question.

Je trouve dans mon dossier du blé 74 analyses qui ont été faites deux fois, d'abord à la floraison, ensuite à la maturité, sur des échantillons pris à côté l'un de l'autre, et, le plus ordinairement, sur une surface égale de 1 mètre carré.

Or, sur ces 74 observations, je n'en trouve que 7 dans lesquelles le poids moyen d'une tige sèche se trouve plus bas à la maturité qu'à la floraison. Pour tous les autres, au contraire, il s'est produit une augmentation plus ou moins importante, mais qui, dans quelques cas, a fait plus que doubler la récolte existant à la floraison. L'augmentation est donc beaucoup plus générale que la diminution observée dans les expériences précédemment rappelées.

Toutefois, dans la grande culture, la régularité des semis laisse souvent beaucoup à désirer, et il est assez rare que deux mètres carrés de blé, pris à côté l'un de l'autre, donnent

(1) Tome V, année 1879, pages 271 et suivantes.
(2) Voir *Bulletin mensuel de l'Observatoire de Montsouris*, année 1874, page 206.

le même nombre de tiges. Or, il est évident que, pour que le poids de la tige moyenne sèche soit comparable aux deux époques, il importe que les deux échantillons se soient développés dans des conditions identiques d'espacement, afin que le second donne exactement ce qu'aurait donné le premier, si on l'avait laissé se développer. Nous ne prendrons donc, dans les 74 observations que nous possédons, que celles qui se trouvent réaliser, au moins très approximativement, cette condition. Les voici :

	NOMBRE DE TIGES AU MÈTRE CARRÉ		POIDS MOYEN D'UNE TIGE SÈCHE	
	A floraison.	A maturité.	A floraison.	A maturité.
			Grammes.	Grammes.
N° 1. Blé Victoria de Courquetaine 1881	309	311	1.134	2.925
2. Blé de Fresne.......... 1882	421	425	1.620	2.335
3. Blé doré d'Arcy.............. 1882	334	320	2.607	3.510
4. Blé Chiddam d'Arcy.............. 1882	534	525	2.151	2.718
5. Blé de Fresne.............. 1884	326	325	1.840	2.816
6. Blé d'Arcy.............. 1884	183	186	3.887	3.320
7. Blé Shirriff de la ferme d'Alger Desbrières.............. 1889	319	319	1.733	1.685
8. Blé de Turly.............. 1892	266	252	1.338	2.212
9. Blé de mars d'Arcy.............. 1882	653	653	1.265	1.802

On voit que sur ces neuf blés, il n'y en a que deux pour lesquels il se soit produit une diminution entre la floraison et la maturité; ce sont les blés n^os 6 et 7, et il est à remarquer que le n° 6 était un blé très clair, et qui avait pu atteindre à la floraison un développement très élevé.

Le cas le plus général, dans la pratique, est donc bien l'augmentation du poids de matière végétale sèche jusqu'à la maturité. Il est vrai que nous n'avons pas fait des prises d'échantillons successives, de quinzaine en quinzaine, comme l'avaient fait Isidore Pierre et Marié-

MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS ESSENTIELS DE LA FLORAISON A LA MATURITÉ

		NUMÉROS D'ORDRE								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Matière sèche produite à l'hectare à..........	floraison	8181k	6821k	8717k	11492k	5999k	7114k	552[illegible]k	3559k	8265k
	maturité	9097	9925	11236	14271	9154	6574	5375	5575	9013
Rendement en grain sec..........		2625	3342	3269	4227	3239	2210	2257	1981	2838
ÉLÉMENTS ESSENTIELS CONTENUS DANS LES RÉCOLTES										
Azote.............. à	flor.	102k41	104k63	131k10	116k93	112k07	77k12	81k94	39k90	120k32
	mat.	120.09	128.63	126.81	162.00	119.38	60.68	65.57	52.57	111.97
Acide phosphorique ...... à	flor.	35.61	39.94	33.12	53.55	19.38	30.81	29.30	16.16	44.29
	mat.	32.59	47.14	40.87	52.22	36.06	34.04	23.27	20.96	43.50
Acide sulfurique (1)...... à	flor.	28.94	10.57	25.54	31.14	23.15	25.83	11.72	8.08	29.08
	mat.	16.56	18.06	18.92	47.36	21.78	20.45	3.44	10.54	14 59
Chaux .... à	flor.	23.70	57.36	22 05	27.00	66.11	19.28	20 62	15.23	25.61
	mat.	22.02	37 02	22.73	37.51	51.11	13.98	11.98	25.70	14.73
Magnésie .... à	flor.	9.83	11.39	10.54	13 44	11.70	10.24	9.23	4.52	12.64
	mat.	10.46	17.47	12.87	17.13	14.73	9 39	9.29	10.09	12.06
Potasse.............. à	flor.	139.29	94.33	141.65	179.27	89.63	107.50	102.12	57.81	229.65
	mat.	56.04	65.31	93.66	107.12	58.19	54.82	25.37	38.08	74.15
Soude.................. à	flor.	31.33	8.93	3.21	0.24	4.68	2 42	9.40	1.35	4.71
	mat.	19.83	2 18	2.63	4.75	7 08	4.94	4.46	2.90	4.03
Oxyde de fer............ à	flor.	11.18	2.73	10.28	22.06	5.09	5.05	3.92	7.97	12.31
	mat.	20.74	15.07	1.83	11.43	7.89	3.90	3.81	22.47	1.79
Silice.................. à	flor.	677.81	123.66	266.92	316.96	122.08	210.95	71.54	106.04	220.47
	mat.	233.08	327.92	527.15	512.13	91.49	220.43	63.80	241.13	296.46

(1) L'acide sulfurique ayant été dosé par la méthode classique, les nombres indiqués ne sont que des minima et ne peuvent autoriser aucune conclusion sur les mouvements du soufre.

Davy. Il est donc possible que le maximum de développement n'ait pas exactement coïncidé avec la maturité, et qu'une certaine diminution de poids se soit produite dans la dernière quinzaine de végétation, sans que nous ayons pu la constater. Toujours est-il que la floraison ne marque pas généralement le point culminant de la croissance du blé, comme semblaient l'établir les expériences de Montsouris, et que, pour avoir une idée exacte de cette croissance dans les divers cas particuliers, il faut examiner le blé à la floraison et à la maturité.

Mais si la marche ascendante du poids total de la récolte supposée sèche s'est prolongé jusqu'à la maturité, dans la plupart des cas en a-t-il été de même pour les divers éléments composant cette récolte ?

Les analyses que nous avons faites des neuf blés précités vont nous permettre de répondre.

Pour cela, nous n'avons qu'à rapprocher les deux compositions trouvées pour chacun de ces blés, calculées à l'hectare. (*Voir le tableau des mouvements des éléments essentiels*, à p. 735.)

Il résulte de ces chiffres que, sur neuf observations, l'azote a augmenté cinq fois, et diminué quatre fois seulement. Les augmentations ont varié de 7k à 45k à l'hectare, tandis que les diminutions, plus faibles, se trouvent entre 4k39 et 16,44. Aux nos 3 et 9, l'azote a diminué, bien que la masse de matière végétale sèche ait augmenté.

Pour l'acide phosphorique, les mouvements sont encore bien plus prononcés. Quatre observations donnent des diminutions, qui vont de 0k79 à 6k03 à l'hectare, tandis que dans les cinq cas où il y a des augmentations, elles sont exprimées par des chiffres variant de 3k23 à 23k20. La plus forte augmentation constatée pour l'azote étant de 45 kilogr. en plus des 117 kilogr. qui existaient à la floraison, ne représente que 39 % de cette quantité, tandis que, pour l'acide phosphorique, la plus forte augmentation, qui est de 23k20, représente tout près de 100 % de la quantité existant à la floraison.

Il est d'ailleurs à remarquer que les augmentations d'acide phosphorique ne correspondent pas toujours aux augmentations d'azote. Ainsi, pour les nos 1 et 4, l'acide phosphorique a diminué, pendant que l'azote a augmenté. Pour les nos 3 et 6, c'est le contraire qui s'est produit.

La chaux n'a augmenté que 2 fois, et de quantités relativement faibles. La magnésie, au contraire, a presque toujours augmenté, car nous ne trouvons que deux cas de diminution, aux nos 6 et 9, et, encore sont-elles très faibles.

La potasse est toujours en diminution, et parfois de quantités très importantes, par exemple au n° 7, où nous la voyons tomber de 102k12 à 25k37, soit une diminution de plus de 75 %.

La soude, l'oxyde de fer, la silice, augmentent ou diminuent dans des proportions énormes, ce qui autorise à penser que leur présence est bien plus accidentelle que nécessaire; nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur cette question.

En somme, ces constatations prouvent qu'on ne peut considérer les diminutions observées à Montsouris, comme résultant d'une loi physiologique générale. Cette loi ne serait vraie que pour la potasse, à moins que d'autres observations ne viennent contredire celles que nous venons de citer. Nous devons dire, toutefois, qu'à l'égard de cette base, la généralité est éminemment probable, car, sur les 74 analyses que nous possédons, aux deux époques, nous ne trouvons que quatre cas d'augmentation de la potasse, et ils se rapportent à des blés absolument anormaux, et dont les rendements ont été excessivement faibles.

A part la potasse, tous les autres éléments augmentent ou diminuent suivant la richesse du sol, et suivant les influences climatériques qui se produisent entre la floraison et la maturité.

On conçoit, en effet, que si le printemps a été favorable, si la végétation, avant la floraison, a pu être très active et accumuler dans la tige et dans les feuilles tous les matériaux nécessaires à une abondante formation de grain, lorsque la sécheresse de l'été viendra diminuer la quantité d'eau disponible dans le sol, les racines cesseront d'en absorber les éléments, se trouvant elles-mêmes plus ou moins desséchées par suite de l'activité, très grande à cette époque, de l'évaporation à la surface des feuilles.

Mais si, au contraire, le printemps a été plus ou moins défavorable, faute de chaleur, si l'été est suffisamment humide, la plante continuera à absorber, grâce à l'eau contenue dans le sol, et pourra ainsi, dans une certaine mesure, rattraper le temps perdu.

Dans les expériences de Montsouris, rien ne manquait à la plante pour que ses deux périodes normales de végétation (foliaison et fructification) fussent nettement tranchées. C'est pourquoi la loi du maximum vers la floraison s'y est aussi nettement montrée.

Dans la grande culture, les choses ne peuvent que fort rarement se passer ainsi, et il est très heureux que la plante jouisse, à cet égard, d'une certaine élasticité, car, autrement, les mauvaises récoltes seraient bien plus fréquentes.

Mais, si les considérations de température et de sécheresse, ou d'humidité, donnent une explication suffisante de l'arrêt de la croissance à un moment donné, variable suivant les saisons, il n'en est pas de même de la diminution qui se produit pour la matière sèche totale et pour divers éléments dans certains cas, et toujours pour la potasse.

On conçoit bien que la plante se desséchant, sous les ardeurs du soleil de Juillet, au point de ne plus contenir une proportion suffisante d'eau de végétation, une certaine quantité de matières organiques facilement oxydables subissent une combustion partielle ou totale sous l'influence de l'oxygène de l'air, et soient ainsi ramenées à l'état d'eau et d'acide carbonique qui se dégage.

Les matières azotées, si facilement altérables, peuvent être ainsi brûlées tout comme les sucres, ce qui expliquerait les pertes de matière sèche. Mais, plus la quantité de matière organique ainsi détruite serait élevée, et plus la richesse en matières minérales devrait s'accroître ; or, c'est précisément le contraire qui a lieu.

Il faut donc qu'en même temps que se produit une certaine combustion de la matière organique, il y ait une perte importante d'éléments minéraux, et surtout de potasse.

M. Dehérain, dans l'étude précitée, examine les diverses hypothèses qui peuvent être faites pour expliquer le mécanisme de ces pertes, et, après avoir rejeté celle d'une excrétion par les racines, par la raison que les expériences tentées dans le but de constater directement cette excrétion ont toujours été négatives, il ajoute :

« Nous ne pensons pas davantage qu'aucun physiologiste puisse admettre que les matières minérales soient rejetées par les feuilles avec la transpiration ; cela est d'autant plus improbable que parmi les substances dont on constate la perte, se trouve la silice, qui est, dans le blé, à un état de combinaison tellement intime qu'elle résiste à l'action d'une lessive de soude étendue et bouillante.

» Ainsi, nous ne pensons pas que la perte de matière minérale puisse être expliquée par un phénomène d'excrétion ; elle ne peut être expliquée davantage par une combustion lente ; il n'y a donc jusqu'à présent aucune interprétation satisfaisante du fait sur lequel MM. Marié-Davy et Levy ont attiré l'attention, fait que nous avons constaté, M. Nautier et moi, à diverses reprises. »

Cependant, puisque, dans certains cas, ces pertes se produisent incontestablement, il faut bien qu'il y ait une porte de sortie pour les matériaux dont on constate la disparition.

Entre la floraison et la maturité, le blé perd une certaine quantité de feuilles desséchées que le vent emporte, entraînant avec elles les éléments organiques et minéraux qu'elles contiennent encore, après avoir été, pour ainsi dire, vidées au profit de la formation du grain.

Mais on sait que les cendres de ces feuilles ne contiennent guère que de la chaux, de la silice et de l'oxyde de fer, tandis que la potasse se trouve plus particulièrement dans les formations les plus récentes. Cette explication, acceptable, à la rigueur, pour les éléments qui viennent d'être nommés, ne saurait l'être pour la potasse. A mon sens, M. Dehérain s'est trop pressé de rejeter, comme inadmissible, l'hypothèse des excrétions par les racines et surtout, par les feuilles.

Pour l'excrétion par les racines, les expériences faites dans le but de la constater ont été négatives, il est vrai, mais ont-elles été faites dans de bonnes conditions? Nous ne voulons pas entrer ici dans leur discussion. Il nous suffira de dire que l'expérience classique de Walter, que rappelle M. Dehérain, ne prouve rien à l'égard de la question qui nous occupe, puisque la plante sur laquelle il a opéré n'était pas dans la période de végétation où se produisent les pertes constatées, c'est-à-dire entre la floraison et la maturité.

L'expérience de M. Dehérain sur les lentilles d'eau est encore bien moins probante en ce qui concerne les céréales, dont le mode de végétation est complètement différent. Nous avons donc le droit de dire que la possibilité d'une certaine excrétion par les racines n'a rien d'inadmissible, dans l'état actuel de la science, et que de nouvelles expériences sont nécessaires pour en affirmer ou en infirmer la réalité.

Quant à l'excrétion par les feuilles, que M. Dehérain rejette sans examen, par la raison qu'aucun physiologiste ne saurait l'admettre, j'ai eu la curiosité de l'examiner. Plusieurs fois, dans le courant de la saison d'été, j'ai lavé par une projection d'eau distillée des tiges vertes de blé, munies de leurs feuilles et suspendues par la racine au-dessus d'une capsule où se réunissait l'eau de lavage. Cette eau, évaporée à sec après filtration, a toujours laissé un résidu salin sensible, dans lequel il a toujours été possible de caractériser la présence de la potasse.

Il est donc certain qu'entre la floraison et la maturité la plante perd de la potasse par ses parties aériennes. Il est bien probable qu'elle perd en même temps d'autres matières minérales qui peuvent être dissoutes et ramenées au sol par l'eau des pluies, ou entraînées par le vent à l'état de poussières impalpables.

D'ailleurs, il nous semble que M. Dehérain s'exagère un peu la répugnance qu'auraient, selon lui, les physiologistes à admettre la possibilité d'excrétions par les feuilles. Nous trou-

vons, en effet, dans le traité de botanique de M. Van Tieghem, quelques passages qui prouvent non seulement que les excrétions par les feuilles sont admises, mais même que l'on s'est appliqué à en saisir le mécanisme, et à décrire les organes par lesquels elles s'opèrent :

« Il arrive fréquemment, dans le cours de la vie d'une plante, que le corps absorbe, par sa » partie mouillée, plus de liquide qu'il n'en consomme dans le même temps pour sa croissance, » et qu'il n'en dégage en vapeur par sa partie sèche. Le vase est trop plein, il déborde, et l'on » voit le liquide s'échapper en des points déterminés de la surface libre, entraînant avec lui » les matières qu'il tenait en dissolution au point considéré, et qui sont capables de traverser » les membranes.....

» Considérons une plante ordinaire enracinée dans un sol abondamment pourvu d'eau. En » pleine lumière, elle transpire énergiquement. Qu'on la mette dans l'obscurité, ou que l'obs- » curité se fasse naturellement autour d'elle, comme chaque soir, au coucher du soleil, sa » transpiration est aussitôt fortement amoindrie, presque annulée. Cependant les racines con- » tinuent à absorber de l'eau dans le sol, une pression s'établit dans le corps, et bientôt on » voit de fines gouttelettes perler à sa surface. Ces gouttelettes grossissent peu à peu, puis se » détachent et tombent. Il s'en forme de nouvelles aux mêmes points, qui tombent à leur tour, » et le phénomène se poursuit ainsi durant de longues heures, pour cesser chaque matin, dès » que la transpiration reprend son énergie première. On peut recueillir le liquide et en » obtenir d'assez grandes quantités. Il est formé d'eau tenant en dissolution une petite quantité » de *matières salines,* du sucre, etc.

» Dans les graminées, c'est par une fente au sommet de chaque feuille que perlent et » s'échappent les gouttelettes d'eau. Aussi quand, à l'aurore, les rayons du soleil levant vien- » nent raser la prairie, il se fait dans toutes ces gouttelettes terminales si limpides et si réfrin- » gentes, des jeux de lumière éblouissants, bien des fois remarqués et chantés par les poètes, » mais attribués à tort à la rosée.

» Ailleurs, c'est par des stomates particuliers que le liquide s'échappe, soit au sommet de » la feuille (Calocasia, Richardia, etc.), soit à chacune de ses dents latérales (Brassica), soit en » divers points de sa surface (Salanum, Papaver, etc.). Pour les distinguer des stomates ordi- » naires qui mettent en communication l'atmosphère intérieure de la plante avec l'air ambiant, » on désigne ceux-ci sous le nom de stomates aquifères.

» Ailleurs encore, c'est directement à travers la membrane des cellules periphériques que » le liquide suinte peu à peu, sans qu'il y ait d'ouvertures spéciales pour sa sortie. Il en est » ainsi, par exemple, pour la miellée, ce liquide sucré qui exsude de la face supérieure des » feuilles du chêne, de l'érable, du tilleul, du frêne, etc. » (1).

Ces citations, il est vrai, ne parlent que d'excrétions liquides. Mais ne suffisent-elles pas, à la rigueur, pour expliquer le départ des matières salines qui nous occupent, et qui doivent forcément se trouver en dissolution dans la sève qui s'extravase ainsi ?

Mais quelle peut donc être la raison physiologique d'une semblable excrétion ? Pourquoi la potasse, si énergiquement absorbée pendant la période foliacée de la végétation, est-elle ensuite rejetée comme inutile pendant la formation du fruit qui, cependant, en retient une certaine quantité ?

Pour s'en rendre compte, il suffit de réfléchir à la manière dont se forment, dans le végétal, les matières organiques azotées. On sait que l'azote n'est absorbé par les racines qu'à l'état de nitrates ou de sels ammoniacaux, mais bien préférablement à l'état de nitrates. Or, les nitrates ou azotates sont composés d'acide azotique (AzO^5) uni à une base qui le salifie. Cette base peut être la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, ou l'ammoniaque. Mais de tous les nitrates, celui qui est incontestablement le plus facilement absorbé, est le nitrate de potasse. Or, la plante ne peut acquérir 1 kilogr. d'azote, sous cette forme, qu'à la condition d'absorber en même temps 3 kilogr. de potasse (exactement 2 k. 938). Si donc, la totalité de l'azote que doit contenir une récolte de blé à floraison, soit environ 100 kilogr. à l'hectare, était absorbée sous forme de nitrate de potasse, on devrait y trouver, à la même époque, 300 kilogr. environ de potasse, quantité très supérieure à celle que constatent les analyses, ce qui prouve qu'une partie plus ou moins importante de l'azote est absorbée sous d'autres formes.

L'acide phosphorique, l'acide sulfurique, la silice peuvent aussi être absorbés en tout ou en partie à l'état de combinaisons potassiques et amener, par conséquent, dans le végétal, une certaine quantité de potasse qui leur sert ainsi de véhicule. Les fortes quantités de potasse contenues dans les plantes annuelles au moment de la floraison se trouvent donc ainsi expliquées.

On conçoit aussi que dans les sols plus ou moins pauvres en potasse, ce rôle de véhicule peut être rempli par d'autres bases qui remplacent aisément la potasse dans ses sels.

---

(1) Voir pages 202 et 203, édition de 1884.

Ainsi, à défaut de potasse, l'azote nitrique sera absorbé sous forme de nitrate de soude, de nitrate de magnésie, de nitrate d'ammoniaque, ou de nitrate de chaux.

Il en sera de même des acides sulfurique et phosphorique.

Il est dès lors facile de comprendre les variations de composition que présente la même plante, suivant les terres dont elle provient : Les acides nitrique, phosphorique, sulfurique et la silice absorbés par les racines auront entraîné avec eux des quantités variables de potasse, soude, magnésie, chaux, etc., suivant la prédominance de ces bases dans le sol. On s'explique du même coup les variations des proportions de cendres par rapport au poids de la plante sèche, car les bases que nous venons d'énumérer ne se remplacent pas poids pour poids dans leur sels, mais bien par quantités équivalentes.

Ainsi, pour faire un nitrate avec 56 kilogr. d'acide nitrique contenant 16 kilogr. d'azote (Az) il faudra :

Potasse (KO)	47 kilogr.
Soude (NaO)	31 —
Chaux (CaO)	28 —
Magnésie (MgO)	20 —

La même quantité d'azote, soit 16 kilogr., introduira donc dans le végétal des quantités de bases variant de 20 à 47 kilogr., suivant qu'elle y pénètrera sous forme de nitrate de magnésie, de chaux, de soude, ou de potasse.

Mais si les grandes quantités de potasse absorbées, et les variations dans les proportions de matières minérales se trouvent ainsi nettement expliquées, il n'en est pas de même de leur diminution si fréquente, sans être cependant constante, entre la floraison et la maturité.

Pour se rendre compte de ce phénomène si étrange en apparence, il faut pénétrer un peu plus profondément le mécanisme des réactions chimiques dont le végétal est le siège, et, finalement, le produit.

Au point de vue chimique, le végétal est un appareil de synthèse organique et d'analyse minérale. Il absorbe par ses feuilles et sous l'influence de la lumière l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère, le décompose, rejette l'oxygène, et conserve le carbone qui s'unit immédiatement aux éléments de l'eau (HO) pour former toute une série de corps ayant reçu, pour cette raison, la dénomination d'hydrates de carbone (CHO). Ce sont les sucres ($C^{12}H^{12}O^{12}$, $C^{12}H^{11}O^{11}$, etc.), les fécules ou amidons ($C^{12}H^{10}O^{10}$) et la cellulose ($C^{12}H^{10}O^{10}$).

La végétation produit aussi la décomposition de l'eau pour conserver son hydrogène et rejeter son oxygène en même temps que l'oxygène de l'acide carbonique. Cette réduction totale de l'acide carbonique et de l'eau donne naissance à des hydrocarbures qui constituent les diverses essences auxquelles les fleurs et certaines tiges et feuilles doivent leur parfum.

Mais la réduction n'est pas toujours complète et, alors, une certaine quantité d'oxygène reste combinée au carbone et à l'hydrogène, pour produire des acides nombreux et, par combinaison de ces acides avec les hydrates de carbone, une série de corps neutres, tels que les résines et les corps gras.

Enfin, le végétal possède aussi la faculté de réduire les nitrates, les sulfates et les phosphates, avec élimination de leur oxygène et conservation de l'azote, du soufre et du phosphore qu'il fait entrer dans la composition d'une autre série de produits organiques, parmi lesquels nous trouvons les alcaloïdes, poisons violents, et la grande classe des albuminoïdes, qui sont les aliments par excellence de l'homme et des animaux.

Or, toutes ces combinaisons organiques qui forment les 90 centièmes, environ, de la matière sèche des végétaux, prises dans leur état de pureté chimique, ne contiennent pas de matières minérales, et sont exclusivement composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, et d'azote, à l'exception seulement de quelques essences (crucifères) qui contiennent du soufre et des matières albuminoïdes dans lesquelles le soufre et le phosphore entrent également dans une certaine proportion.

Il semble donc qu'à part le soufre et le phosphore, aucune matière minérale ne devrait être utile à la végétation, si ce n'est, comme nous l'avons constaté précédemment, pour lui apporter l'azote dont elle a besoin pour la production des substances azotées.

Mais si les matières albuminoïdes, séparées et purifiées par le chimiste, ne contiennent d'autres matières minérales que le soufre et le phosphore (1), dans le végétal, ces matières sont toujours accompagnées par de l'acide phosphorique combiné lui-même à la potasse, à la magnésie, et à la chaux.

---

(1) M. Béchamp a récemment démontré la présence du phosphore dans la molécule organique de la caséine, et il est bien probable qu'il en est de même des molécules de tous les autres albuminoïdes (Voir *Bulletin de la Société chimique* du 20 février 1894, page 152).

Dix ans avant la communication de M. Béchamp, M. Emile Rousseau avait constaté la présence concomitante, dans la molécule de tous les albuminoïdes, du phosphore et du soufre. *(Note de la Rédaction.)*

Tant que la matière albuminoïde circule dans le végétal en dissolution dans l'eau dont il est imprégné, les phosphates sont également solubles dans cette eau, et lorsqu'elle se concrète dans les graines sous la forme insoluble, les phosphates deviennent insolubles avec elle, au moins pour la majeure partie. Il est donc évident que ces phosphates sont destinés à fournir du phosphore à la matière albuminoïde, qui ne saurait se constituer sans leur intervention. D'où la nécessité absolue de l'acide phosphorique et d'une certaine quantité de potasse, de magnésie et de chaux, pour permettre à la plante de former sa graine et d'assurer, par conséquent, sa reproduction.

Mais les quantités de ces éléments minéraux, et surtout de potasse, ainsi utilisées, sont bien loin de celles qui ont été absorbées et ont servi de véhicule à l'azote, à l'acide sulfurique, et à l'acide phosphorique nécessaires. Le surplus reste donc dans le végétal sans emploi, et peut être éliminé par lui, à moins que ces matières minérales ne rencontrent dans son intérieur des produits organiques capables de se combiner avec elles, et de les retenir.

C'est ainsi que la chaux ira se concentrer à l'état d'oxalate et de carbonate dans les vieilles feuilles et dans les écorces, qu'une certaine quantité de magnésie se trouvera également à l'état de carbonate insoluble dans ces mêmes organes, qu'une partie de la potasse restera combinée avec les acides produits par le végétal à l'état d'oxalate, de tartrate, de citrate, de malate, etc., etc., dans les plantes qui produisent des acides oxalique, tartrique, citrique, malique, etc.

C'est ainsi encore que la silice absorbée par les céréales se trouvera arrêtée partiellement par la cellulose de la partie corticale des tiges qui forme avec elle une combinaison insoluble.

Mais, en dernière analyse, s'il reste de la potasse, de la chaux, de la magnésie, de la silice, etc., etc., inoccupées, elles pourront être excrétées par les feuilles et la tige, comme nous l'avons constaté pour la potasse, qui est toujours éliminée en forte proportion, parce que c'est la base la plus abondamment absorbée, et qui forme le plus difficilement des sels insolubles au sein du végétal.

Il suit nécessairement de ces explications, que l'analyse chimique des plantes est impuissante à nous donner une idée exacte de leurs besoins en matières minérales, puisque, à côté des quantités vraiment nécessaires, de chacune d'elles, nous trouvons des quantités surabondantes, dont la seule utilité a été de servir de véhicule aux éléments constitutifs, et aussi puisque, suivant l'influence plus ou moins heureuse de la saison, une portion plus ou moins forte de ces quantités surabondantes aura été rejetée ou conservée dans la plante.

Par la méthode physiologique consistant a cultiver les plantes en pots, dans le sable calciné, avec des engrais chimiques de composition parfaitement connue, dans lesquels on ferait varier la dose d'un seul élément utile, tous les autres restant en quantité constante, on arriverait très probablement à des résultats précis. Mais cette méthode, qui a pu être utilement appliquée pour déterminer qualificativement l'utilité de chacun des éléments de la production végétale exigerait, pour arriver à la détermination des quantités utiles, un nombre d'expériences tellement considérable, qu'il paraît à peu près impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de se livrer à une pareille entreprise.

Cette méthode ne serait d'ailleurs applicable qu'à un très petit nombre de plantes dont les conditions d'existence dans le sol artificiel ont été déterminées. Pour toutes les autres, il faudrait nécessairement commencer par cette détermination qui présente déjà, elle-même, de très grandes difficultés.

Ne connaissant donc, jusqu'ici, aucun autre moyen de nous renseigner exactement sur cette question pratiquement si importante, nous sommes bien forcés de nous servir de l'analyse. C'est ce que nous faisons dans les pages qui suivent, mais, au lieu de nous en tenir à une analyse unique, nous en avons fait deux pour chaque récolte prise à floraison et à maturité, et nous avons répété ce travail un grand nombre de fois pour chaque espèce, en choisissant nos types, de manière à pouvoir tirer de la discussion de tous ces résultats des conclusions tout au moins très voisines de la vérité.

(*A suivre*).

SUR LA DIASTASE DU BLÉ

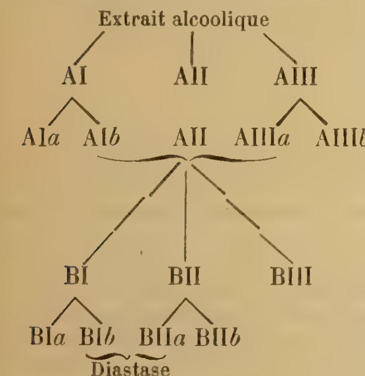
Par **M. J.-V. Egoroff.**

(*Journal Rousskago Physico-Chimitcheskago Obchtchestva*, t. XXV, n° 2.)

Pour préparer la diastase, on a trempé du blé à 8° centigrades, et on a fait germer à l'obscurité à 16° centigrades. La température à l'intérieur du tas s'est élevée de 18 à 20° centigrades. Le malt germé et séché à l'air a été concassé et abandonné pendant 24 heures avec deux fois son poids d'alcool à 30 %. Dans l'extrait alcoolique filtré, la diastase a été précipitée à trois reprises par l'alcool absolu. Chacune des trois fractions (I, II et III) obtenues a été lavée séparément avec de l alcool absolu et de l'éther, et desséchée dans l'exsiccateur sur de l'acide sulfurique. Pour obtenir la diastase à l'état plus pur, c'est-à-dire pour éliminer l'albumine et les résines qui l'accompagnent, la première et la troisème fraction ont été dissoutes dans l'eau, séparées par filtration de la portion insoluble, et divisées chacune par précipitation fractionnée en deux nouvelles fractions (I*a* et I*b*, III*a* et III*c*).

La fraction Ib, la fraction principale II tout entière et la fraction III*a* ont été réunies, dissoutes dans l'eau, filtrées et précipitées à trois reprises par l'alcool absolu (fractions BI, BII et BIII). Chacune des deux premières fractions obtenues (BI et BII) a été partagée en deux nouvelles portions (BI*a* et BI*b*, BII*a* et BII*b*). La troisième fraction (BIII) a été rejetée comme ne contenant presque pas de diastase. Les fractions BI*b* et BII*a*, qui, d'après leurs réactions, présentaient à peu près la même composition, ont été réunies. Les données analytiques qu'on trouvera plus loin se rapportent à cette fraction réunie.

Le schéma suivant représente la marche de la préparation de la diastase :



La dernière fraction renfermait la plus grande quantité de diastase, et donnait avec la teinture de gaïac et l'eau oxygénée une coloration bleu foncé. Mais je n'ai pas réussi à obtenir un produit exempt d'albumine ; du moins, ma diastase donnait toujours les réactions caractéristiques de cette dernière substance (coloration rouge par le réactif de Millon, faible coloration violette par le sulfate de cuivre et la soude caustique).

Les 3 kilogrammes 500 de blé mis en opération n'ont fourni que 4 grammes de diastase, c'est-à-dire 0,11 %.

Plus le fractionnement était avancé, moins les fractions renfermaient de cendre. De 6,94 % dans la fraction AII, la teneur en cendre est tombée à 4,6 % dans la dernière fraction. La teneur en azote du produit diminuait également avec la marche du fractionnement :

La fraction BI	contenait	6.93 %	d'azote.
— BII	—	8.89	—
— BIII	—	0.07	—
— BIa	—	3.08	—
La dernière fraction	—	4.70	—

La fraction BIII (0.07 % d'azote) ne renfermait presque pas d'albumine, mais elle était dépourvue de pouvoir diastatique.

ANALYSE DE LA DIASTASE

Le phosphore a été dosé par le procédé Liebig (1).

I. — 0 gr. 55 de diastase ont été brûlés dans un creuset d'argent avec 6 grammes de potasse caustique, et 0 gr. 7 d'azotate de potasse. Le résidu a été dissous dans l'eau, et acidulé par l'acide chlorhydrique. Le phosphore combiné à la chaux a été précipité par l'ammoniaque, et la portion filtrée a été précipitée par le mélange magnésien.

	Poids de la substance	0 gr. 55	
	Précipité par l'ammoniaque ($Ca^3P^2O^8$)	0 gr. 0145	
	— le mélange magnésien	0 gr. 0612	
	Phosphore total	0 gr. 00741	ou 1.35 %.
II.	Poids de la substance brûlée	0 gr. 5505	
	Précipité par l'ammoniaque	0 gr. 0155	
	— le mélange magnésien	0 gr. 0195	
	Phosphore total	0 gr. 0850	ou 1.55 %.

(1) La recherche du phosphore dans les réactifs employés a donné un résultat négatif.

Le soufre a été déterminé en même temps que le phosphore dans la seconde expérience. Après avoir précipité l'essai par l'ammoniaque et filtré, on a acidulé la portion filtrée par l'acide chlorhydrique, et précipité par une solution de chlorure de baryum.

0 gr. 5505 de diastase ont fourni 0 gr. 028 Ba SO^4.
Soufre.................... 0.698 %.

L'azote a été dosé par la méthode Kjeldahl. 0 gr. 539 de diastase ont été traités par l'acide sulfurique concentré dans un ballon Kjeldahl, l'ammoniaque a été mise en liberté par une solution concentrée de soude caustique, et reçue dans une solution titrée d'acide sulfurique, dont 10 centimètres cubes renfermait 0 gr. 3922 SO^3. En neutralisant l'excès d'acide par l'eau de baryte (81 c. c. 8 Ba $(OH)^2$ = 10 c. c. H^2SO^4), on a employé 66 c. c.8 Ba $(OH)^2$. D'où il est facile de calculer que 0 gr. 539 de diastase renfermaient 0 gr. 0252 d'azote ou 4.7 %.

L'analyse élémentaire de la diastase a été effectuée par la méthode de Marchand, c'est-à-dire dans un tube ouvert contenant de l'oxyde de cuivre granuleux, et des bouchons de cuivre aux deux extrémités. La substance a été placée dans une nacelle de platine, et après la combustion, la cendre a été pesée.

	Poids de la substance.	CO^2.	H^2O.	C.	H.	Cendre.
I.	0 gr. 3150	0 gr. 4635	0 gr. 1950	40.13 %	6.88 %	4.6 %.
II.	0 gr. 3055	0 gr. 4450	0 gr. 1835	40.35 %	6.68 %	4.55 %.
			Moyenne............	40.24 %	6.78 %	4.60 %.

COMPOSITION DE LA DIASTASE.

Avec cendre		Sans cendre	
H	6.78 %	H	7.1 %
C	40.24 —	C	42.18 —
Az	4.70 —	Az	4.93 —
S	0.70 —	S	0.74 —
P	1.45 —		
Cendre	4.6 —		

Lintner (1) affirme que la diastase du blé renferme la même proportion d'azote que la diastase de l'orge, dont l'analyse a été faite par Szilagyi (2), c'est-à-dire 9.49 % d'azote et 4.9 % de cendres. En calculant la teneur en azote pour la substance exempte de cendres, on aura 9.98 %. L'écart entre ce nombre et celui que j'ai obtenu peut être expliqué par la méthode même employée par Szilagyi pour la préparation de la diastase. Ce chimiste n'a pas eu recours à la précipitation fractionnée de la diastase, mais a simplement précipité la solution aqueuse par l'alcool. C'est pour cette raison qu'il a d'abord obtenu une diastase qui renfermait 13.25 % de cendres et 6.84 % seulement d'azote. Pour diminuer la teneur en cendre de son produit, il l'a soumis à la dialyse, et effectivement cette teneur est descendue à 4 90 %, mais en même temps la teneur en azote s'est élevée à 9 49 %. Ce dernier résultat était évidemment dû à ce que les albumines contenant 15 à 16 % d'azote ne pouvaient traverser la diaphragme. Quant à moi, j'ai obtenu en premier lieu une diastase contenant environ 7 % d'azote, et 6.94 % de cendre. Par la précipitation fractionnée, la teneur en azote est descendue à 4.7 %, et la teneur en cendre à 4 6 %.

La diastase du blé présente une poudre blanc-jaunâtre qui se dissout ou plutôt se gonfle dans l'eau en formant un liquide légèrement opalescent. Avec la teinture de gaïac et l'eau oxygénée, elle donne une coloration bleu foncé. L'alcool à 75 % et une solution à moitié saturée de chlorure de sodium n'extraient pas la diastase, ce qui ressort de l'expérience suivante. On a traité avec de l'alcool ou une solution de chlorure de sodium du gluten de la farine de blé qui contenait de la diastase, et on a filtré. La solution filtrée était dépourvue de tout pouvoir saccharifiant.

La diastase présente une réaction faiblement alcaline ; sa cendre est légèrement acide et contient du potassium, du magnésium, du calcium, et de l'acide phosphorique.

A. BACH.

---

(1) *Jour. f. prakt. Ch.* t. XXXVI, p. 481.
(2) *Chemiker Zeitung*, 1891, p. 349.

INFLUENCE DES ANTISEPTIQUES SUR LES FERMENTS

Le travail chimique des ferments en présence des antiseptiques.

Par M. le **Docteur J. Effront**, de Bruxelles.

(*Suite.*) (1)

Dans les chapitres précédents, nous avons démontré que les cellules vivantes peuvent être atteintes par diverses voies et que, par conséquent, l'action des antiseptiques doit être expliquée par une série de mécanismes indépendants. L'arrêt ou le ralentissement dans le développement des êtres vivants par l'agent chimique s'obtient, soit par son action directe sur les cellules (modifications chimiques et physiques des tissus), soit par des changements dans les conditions des milieux.

Nous avons aussi constaté le rôle important de l'alimentation minérale, et l'influence des diastases sur l'assimilation ; nous avons conclu que certaines substances peuvent devenir antiseptiques par leur action sur les ferments solubles et les combinaisons organo-métalliques, généralement plus sensibles aux réactifs que les cellules organisées. L'action des antiseptiques sur les milieux nutritifs peut être vérifiée, seulement dans quelques cas particuliers, par l'expérience directe, tandis que le mécanisme chimique qui se produit est presque toujours compréhensible, si même on ne peut pas le suivre dans toutes ses phases.

L'action des antiseptiques sur les cellules vivantes se présente tout autrement. Ici, on se trouve sur un terrain beaucoup moins solide ; on peut, à la rigueur, comprendre l'action des agents chimiques, lorsque ceux-ci agissent à fortes doses ; mais il n'en est plus de même lorsque les antiseptiques ne produisent ni action chimique, ni action caustique, déshydratante ou oxydante ; l'explication devient plus difficile. Aussi, quand on se trouve devant des faits de cet ordre, il est utile d'étudier les phénomènes qui se produisent dans tous leurs détails ; si cette étude ne donne pas de réponse à nos questions, et de solution à nos recherches, au moins elle permettra de nous faire connaître les détails et toutes les conséquences du mécanisme de son action.

C'est en nous inspirant de ces idées, que nous avons entrepris l'étude des antiseptiques dans le travail chimique des cellules vivantes. Jusqu'ici, pour déterminer et caractériser l'action bactéricide d'une substance, on s'est borné à établir la dose qui provoque l'affaiblissement du développement des cellules ou son arrêt complet ; on détermine les conditions du milieu, le temps de l'action, et, tout en comparant les résultats obtenus sur une même espèce de ferment avec différentes substances, on fixe la force relative de celles-ci.

Nous avons cru qu'il serait important pour l'étude bactériologique, en général, et surtout pour l'étude des antiseptiques, de prendre en considération un autre facteur : le produit formé pendant la vie normale des cellules, et de comparer celui-ci avec le produit des mêmes cellules, lorsque celles-ci se trouvent en présence des antiseptiques.

Les réactions produites par le jeu des forces physiologiques sont malheureusement peu connues, et ceci n'est nullement surprenant, si l'on réfléchit que, pour les matières protéiques qui jouent un rôle des plus importants dans la nutrition, on n'a pas encore trouvé jusqu'ici une formule rationnelle. C'est pour cette raison que nous avons renoncé à suivre les modes de transformation des produits azotés, et que nous nous sommes borné simplement à étudier les transformations des matières premières mieux connues. A cette dernière catégorie de corps appartiennent les hydrates de carbone, l'alcool, les acides gras.

C'est l'action des ferments sur ces corps que nous allons passer en revue, et nous comparerons les transformations qu'ils subissent en présence des ferments, lorsqu'ils agissent dans des conditions normales, avec celles qui sont provoquées par ces mêmes ferments sous l'influence des antiseptiques. Dans la plupart de nos expériences, nous avons fait usage, comme antiseptique, de l'acide fluorhydrique.

Avant de décrire les modifications auxquelles donne naissance l'emploi de cet antiseptique dans le travail chimique des cellules, nous nous croyons obligé de fournir quelque données sur l'action bactéricide de cet acide. Une étude suivie de l'action de l'acide fluorhydrique et des fluorures sur les levures de bières, ainsi que sur les ferments lactiques et butyriques (1), nous a montré que l'action antiseptique des combinaisons du fluor est très complexe, et que l'on peut obtenir avec ce réactif des résultats différents, suivant le milieu, la dose, et la durée de son action.

Le degré d'acidité du moût constitue une condition importante au point de vue de l'action antiseptique de l'acide fluorhydrique et des fluorures. Dans un moût neutre ou alcalin, les

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison d'Août 1894, p. 561.
(2) Voir *Moniteur scientifique* ; 1891, p. 254 ; 1892, p. 82 ; 1893, p. 953.

combinaisons du fluor n'ont presque pas d'action antiseptique ; celle-ci ne commence à se manifester, que lorsque le milieu nutritif est légèrement acide, et elle augmente en proportion de l'acidité du milieu, pour autant que celle-ci ne dépasse pas une certaine limite.

C'est ainsi que nous avons constaté le développement du ferment lactique dans du lait renfermant 50 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de lait ; tandis que, dans un moût de malt, 3 à 6 milligrammes du même acide suffisent pour entraver, et même arrêter complètement le développement du même ferment. La dose du fluor peut même être réduite à 1 ou 0,5 milligrammes d'acide fluorhydrique, quand on constate dans le moût une acidité correspondante à celle qui serait indiquée par 3 grammes d'acide sulfurique par litre de liquide.

Le degré d'acidité du milieu de culture n'est pas, du reste, le seul facteur qui influence le degré de toxicité des composés du fluor ; les cultures qui se sont développées dans un milieu riche en matières nutritives sont généralement beaucoup plus résistantes aux antiseptiques, que les cultures qui sont faites dans un milieu moins favorable pour leur développement, moins riche en matières nutritives. C'est ainsi que les levures de bière ne subissent presque pas de retard dans leur développement en présence de 5 à 10 milligrammes d'acide fluorhydrique, quand leur culture se pratique dans un moût de malt, tandis que, en présence des mêmes doses de fluor, on constate un arrêt presque complet de développement, lorsque la culture est conduite dans une solution de sucre de canne.

L'action antiseptique des composés du fluor s'exerce plus énergiquement dans un milieu contenant un mélange de ferments, que dans un milieu qui n'en contient qu'une seule espèce.

Nous donnons ci-après (Tableau I) quelques données d'expériences faites dans le but de démontrer ces différences d'énergie. Nous avons pris différents échantillons du même moût de grains, chaque échantillon fut ensemencé avec une égale quantité de culture de ferment lactique, mais chacun d'eux reçut une proportion variable de levure pure de bière et d'acide fluorhydrique. Après quatre jours de fermentation, on détermina l'acidité dans tous les échantillons.

TABLEAU I

NUMÉROS des échantillons	ACIDE FLUORHYDRIQUE pour 100 centimètres cubes de moût	QUANTITÉ de levure	ACIDE LACTIQUE formé dans 100 centimètres cubes de moût
1	1 milligramme	0 gramme	540 milligrammes
2	1 —	10 —	315 —
3	0 —	10 —	454 —
4	5 —	0 —	250 —
5	5 —	10 —	90 —
6	0 —	0 —	720 —

En comparant les nos 1, 2 ainsi que 4 et 5, nous voyons que le ferment lactique est beaucoup plus sensible à l'action de l'antiseptique, en présence de la levure de bière, que lorsqu'il est cultivé seul ; cette circonstance s'explique par la différence de sensibilité envers l'antiseptique des cellules de levure de bière et de ferment lactique ; les levures de bière n'étant pas affaiblies, trouvent pour leur lutte d'existence un champ d'autant plus favorable, que les cellules des ferments concurrents sont influencées par l'antiseptique.

L'influence de l'acide fluorhydrique a été également étudiée, tout à la fois au point de vue de son action sur l'accroissement des cellules, qu'à celui que l'antiseptique exerce sur le pouvoir-ferment. Nous avons constaté que l'on peut obtenir des effets contraires, suivant le mode de traitement. En cultivant les levures dans un moût faiblement acide, renfermant de 1 à 5 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de moût, on provoque une faible exaltation de l'accroissement des cellules, et on obtient une augmentation dans le rendement alcool. Un effet tout différent s'observe avec des doses plus considérables de composé fluoruré. En employant pour 100 centimètres cubes de moût, 300 milligrammes d'acide fluorhydrique ou une quantité équivalente de fluorures, on arrive à arrêter complètement le développement des cellules ; mais cette dose de fluor peut également provoquer une exaltation dans le développement des cellules, et l'accroissement produit peut se traduire par une récolte dix fois plus forte que celle qui serait fournie par une levure cultivée dans les conditions normales.

Cette différence d'action s'obtient, suivant que l'on laisse séjourner les levures dans des milieux renfermant de l'acide fluorhydrique, ou suivant que l'on arrête à temps l'influence de l'antiseptique.

Des expériences pratiquées dans cette voie avec différentes races de levures m'ont démon-

tré que le pouvoir d'accroissement, ainsi que le pouvoir-ferment d'une levure augmentent, quand on la laisse séjourner successivement dans un moût avec composé un du fluor, et ensuite dans un moût exempt de ce corps. L'accroissement qui s'est produit dans le second moût va en augmentant avec les doses plus fortes de fluor employées dans le premier.

Dans l'action de l'acide fluorhydrique sur les levures, on peut observer un phénomène très remarquable : c'est que l'arrêt prolongé de la vitalité des cellules ne coïncide nullement avec un affaiblissement, et qu'au contraire, les cellules, qui sont restées inactives des journées entières dans un bon milieu nutritif, reprennent une activité inaccoutumée, aussitôt que l'antiseptique est, en partie ou totalement, éliminé. En cultivant successivement les levures dans des moûts contenant de fortes et de faibles doses de fluor, on obtient à la fois une augmentation dans le nombre des cellules, et dans le rendement en alcool. L'action de l'antiseptique, cependant, n'est pas limitée à ce seul travail; on peut aussi, en se plaçant dans d'autres conditions, obtenir un arrêt considérable du pouvoir d'accroissement, tout en provoquant une excessive exaltation du pouvoir-ferment. Cette action, qui nous a déjà permis d'obtenir des résultats inespérés dans la fermentation alcoolique des matières amylacées, s'obtient par une accoutumance des levures à l'antiseptique. La méthode employée pour arriver à cette accoutumance consiste à cultiver les levures avec des doses croissantes de composés fluorés; on commence avec 10 à 20 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de moût, et on augmente successivement ces doses, au fur et à mesure que les levures s'y sont accoutumées. Pour arriver à cette accoutumance, nous conseillons la méthode suivante : nous procédons à une première fermentation, en présence de 20 milligrammes d'acide fluorhydrique. Après la transformation du quart du sucre contenu dans le liquide, nous ajoutons de nouveau au moût 10 milligrammes d'acide, et nous laissons la fermentation se continuer, jusqu'au moment où la moitié du sucre a disparu. A ce moment, nous prenons 100 centimètres cubes de moût en fermentation, et nous les introduisons dans 900 centimètres cubes de moût frais additionné de 40 milligrammes d'acide fluorhydrique.

Après disparition du quart de la proportion du sucre contenu dans le nouveau moût, nous continuons à opérer comme précédemment. Le troisième passage de la levure se fait avec 70 milligrammes d'acide au début. Après une série d'opérations analogues, et en ajoutant la dose supplémentaire de fluor, seulement au moment où l'on constate une faible sporulation (moment qui correspond à la disparition du quart du sucre du moût), les quatre levures finissent par fermenter en présence de 300 milligrammes d'acide fluorhydrique.

Elles se sont accoutumées pour ainsi dire à cette dose d'antiseptique, et elles acquièrent vis-à-vis d'elle une certaine immunité qu'elles ne possédaient pas antérieurement.

Pendant le cours de ces cultures, on peut faire les observations suivantes.

Alors qu'il faut, pour les premières fermentations, de quatre à six jours pour amener la disparition de la moitié du sucre d'un moût d'une densité de 1,083, on obtient, par la suite, après cinq ou six passages dans un moût contenant 300 milligrammes d'acide fluorhydrique, des levures beaucoup plus énergiques, provoquant très facilement des fermentations complètes, et s'accomplissant sans les retards qu'on observe dans le début.

La propriété acquise par les cellules, de résister à une dose déterminée d'antiseptique, ne se perd pas facilement; les levures accoutumées à 100 ou 200 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 centimètres cubes de moût, peuvent passer une série de cultures sans subir l'influence de cet agent modificateur, et lorsqu'elles sont, ensuite, mises de nouveau en sa présence, elles fermentent sans retard. Des levures accoutumées à diverses doses de fluor ont été mises à fermenter dans des moûts sucrés, et les fermentations qui s'en sont suivies, ont démontré que d'autant loin l'accoutumance a été poussée, d'autant plus les nouvelles propriétés de ces levures sont accentuées. Nous avons observé les meilleurs effets avec des levures accoutumées à des doses de 300 à 400 milligrammes d'acide fluorhydrique pour cent centi-

TABLEAU II

NUMÉROS des échantillons	DEGRÉ D'ACCOUTUMANCE	QUANTITÉ d'acide fluorhydrique pour 100 centim. cubes de moût	ALCOOL OBTENU pour 100 centim. cubes de moût	ACIDITÉ DU MOUT calculé en H^2SO^4 par litre
1	non accoutumée	0	8.1	2.5
2	—	5	8.5	1.65
3	accoutumée à 50 millim.	5	8 6	0.9
4	— 100 —	5	8 8	0.7
5	— 300 —	5	9.4	0.4

mètres cubes de moût. Les levures parvenues à ce degré d'accoutumance donnent les meilleurs résultats, même lorsque les moûts ne contiennent qu'une faible dose de fluor.

Dans le tableau qui précède (p. 745) nous donnons quelques résultats fournis par des levures que nous avons amenées à des degrés différents d'accoutumance. Comme milieu. nous avons fait usage d'un moût de maïs, saccharifié avec du malt vert (10 °/₀ du poids du grain) et nous en avons fait fermenter des échantillons semblables, avec des levures accoutumées à 50, 100, et même 300 milligrammes d'acide fluorhydrique. Ces fermentations furent conduites comparativement avec de la levure de même provenance, mais qui n'avait pas subi le traitement de l'accoutumance au fluor. Les moûts furent additionnés de faibles doses d'acide fluorhydrique.

La fermentation fut conduite à 30°, et poursuivie pendant quatre jours. La densité du liquide sucré avant la fermentation était de 16° Balling. Pour les cinq échantillons, il fut fait usage, chaque fois, de cinq grammes de levure par litre de moût.

Les quantités croissantes d'alcool, ainsi que la diminution graduelle de l'acidité, montrent à l'évidence que les levures s'améliorent proportionnellement à leur degré d'accoutumance à de hautes doses.

Les modifications produites par le traitement des levures par l'acide fluorhydrique deviennent encore plus accentuées quand on compare le pouvoir d'accroissement avec le pouvoir-ferment.

Des levures cultivées dans le même moût que celui qui nous a servi pour les essais précédents, nous ont donné, sous ce rapport, des résultats remarquables.

On a introduit dans des échantillons de ce moût la même quantité de levure, de même provenance, mais à divers degrés d'accoutumance, et on les a laissé fermenter pendant 24 heures, en présence de différentes doses d'acide fluorhydrique ; les résultats obtenus furent les suivants :

TABLEAU III

NUMÉRO de l'échantillon	QUANTITÉ d'acide fluorhydrique à laquelle la levure avait été accoutumée	QUANTITÉ d'acide fluorhydrique employée pendant l'expérience	DENSITÉ DU MOUT après 24 heures	NOMBRE des cellules
1	0 milligramme	0 milligramme	8.6	34
2	25 —	25 —	7.3	28
3	50 —	50 —	6.1	10
4	50 —	100 —	12.9	8
5	50 —	10 —	6	11
6	100 —	100 —	5	8
7	100 —	300 —	14	8
8	100 —	10 —	5.6	4
9	200 —	300 —	3.4	4
10	200 —	300 —	6.7	5
11	200 —	10 —	3.5	5
12	300 —	300 —	1.15	3
13	300 —	10 —	1 2	3
14	500 —	500 —	8.6	3

Le nombre des cellules a été déterminé avant et après la fermentation. Pour procéder à cette évaluation, nous avons dilué dans un litre d'eau distillée 2,5 centimètres cubes du moût Après mélange bien homogène, nous avons pris une goutte de dilution, et nous l'avons portée sur le porte-objet du microscope. Les chiffres qui figurent dans la dernière colonne du tableau représentent le nombre de cellules qui se trouvaient dans un champ d'observation constituant la centième partie d'un centimètre carré. Avant la fermentation, le nombre de cellules de levure qui se trouvaient dans un champ de dimension identique, s'élevait à 2 ou 3 cellules pour tous les échantillons.

Dans l'échantillon avec la levure non accoutumée, la densité du moût, après 24 heures, est descendue de 16° Balling à 8°6 ; le nombre des cellules trouvées était de 34 ; le nombre des cellules formées diminua au fur et à mesure du degré de l'accoutumance des levures ; ainsi les levures accoutumées à 50 milligrammes d'acide fluorhydrique ne fournirent plus que 10 cellules ; à 200 milligrammes, elles n'en fournirent plus que 4 ; à 300 milligrammes, on n'aperçut plus que 3 cellules dans le champ d'observation microscopique L'accroissement avait donc été nul, ou à peu près.

Mais, parallèlement avec la diminution des cellules, on constate une diminution de la densité du moût ; après 24 heures, la levure accoutumée à 300 milligrammes d'acide fluorhy-

drique a fait descendre la densité du moût de 16° Balling à 1°,2, tandis que la levure qui n'avait été accoutumée qu'à 25 milligrammes, n'avait produit qu'une atténuation se chiffrant par un abaissement de 16° à 7°,3. Les chiffres indiqués aux nos 5, 8, 11 et 13, nous démontrent également que les levures, accoutumées à de grandes doses de composés fluorés, donnent un travail normal, même lorsqu'elles exercent leur pouvoir-ferment dans un moût additionné de faibles doses d'acide fluorhydrique. Les résultats des expériences nos 4, 7 et 10, prouvent que le contraire ne peut pas se faire, et qu'on ne saurait produire une bonne fermentation dans un moût contenant une proportion plus grande de fluor que celle à laquelle la levure a été accoutumée. L'échantillon n° 14 nous a donné la preuve que l'accoutumance des levures au fluor pourra être poussée encore plus loin que nous ne l'avons fait jusqu'ici ; il est vrai que les résultats obtenus ne sont pas très favorables, mais nous les attribuons à l'action caustique de l'acide fluorhydrique employé dans nos expériences. Il est plus que probable qu'en remplaçant l'acide par un fluorure, on parviendra à faire supporter aux levures une accoutumance à laquelle nous ne les avons pas encore soumises.

Il est donc notoire que l'accoutumance des levures aux composés du fluor agit défavorablement sur leur pouvoir d'accroissement; mais cette diminution d'accroissement est amplement compensée par ce fait que le peu de cellules qui se forment dans ces conditions, sont douées d'un pouvoir-ferment d'une puissance tout à fait extraordinaire. Les données que nous transcrivons ci-après sont une preuve directe de ce que nous avançons. Des levures accoutumées à de grandes doses d'acide fluorhydrique, ainsi que les mêmes levures non traitées, furent mises en fermentation dans des proportions identiques du même moût. Les quantités de levures différèrent essentiellement entre elles. La densité du moût était de 1,0700. Les résultats de la fermentation sont consignés dans le tableau ci-après :

TABLEAU IV

NUMÉROS des échantillons	QUALITÉ des levures	QUANTITÉ des levures	DENSITÉ DU MOUT après 72 heures
1	ordinaire	0.5 gr.	1.0250
2	—	1.0	1.0085
3	—	3.0	1.0056
4	—	5 0	1.0021
5	accoutumée	0.2	1.0016
6	—	0.4	0.9970
7	—	0.7	0.9960
8	—	1.0	0.9970
9	—	2.0	0.9970

Cinq grammes de levure ordinaire, pour un litre de moût, ont fait descendre la densité au chiffre de 1,0021, qui correspond à + 0,5 Balling. Avec vingt-cinq fois moins de levure, mais accoutumée au fluor, la densité du moût après fermentation était de 1,0016, + 0,4 Balling, plus basse que l'atténuation produite par les 5 grammes de levure ordinaire La fermentation a donc marché avec vingt-cinq fois moins de levure et a produit des résultats plus satisfaisants.

La dose de levure accoutumée la plus avantageuse pour une fermentation normale, a été, comme le démontrent les résultats indiqués dans le tableau, de 0,4 grammes de levure par litre de moût ; des quantités plus fortes n'ont guère donné de rendement plus considérable.

Les modifications physiologiques des levures obtenues par le traitement à l acide fluorhydrique marchent parallèlement avec les changements que l'on observe dans le travail chimique de ces mêmes levures. Jusqu'à l'époque de Lavoisier, on n'avait guère de données exactes sur la marche des réactions chimiques qui se produisent pendant la fermentation; on savait que celles-ci, en présence des matières sucrées, formaient de l'alcool et de l'acide carbonique ; mais on n'avait pas cherché à apprécier les proportions relatives de ces produits pour une quantité donnée de matière sucrée.

Lavoisier fut le premier qui exprima cette réaction chimique par la formule :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

$$C^6H^{12}O^6 = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2\ CO^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\ C^2H^6O}$$

Mais il fut bientôt reconnu que cette formule n'était pas exacte, que d'autres corps se

formaient en même temps. Le Dr Schmidt, de Dorpat, constata, le premier, la présence de la glycérine et de l'acide succinique dans les liquides fermentés ; mais le professeur russe ne s'était pas préoccupé de la pureté de sa levure et, par suite, de celle de la fermentation ; sa constatation perd donc de son intérêt.

Ce fut Pasteur qui démontra d'une façon péremptoire que la glycérine et l'acide succinique étaient des produits secondaires de la fermentation alcoolique ; il fit voir également qu'on pouvait, dans certaines circonstances, les obtenir en quantités pondérales supérieures au poids de la levure employée et que, par conséquent, on devait les considérer, non comme des produits de décomposition de la levure, mais comme des produits normaux, au même titre que l'alcool et l'acide carbonique. D'après Pasteur, le dédoublement du sucre de canne en acide succinique, glycérine et anhydride carbonique, se fait d'après l'équation :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{49\ C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{109\ H^2O} = \underset{\text{Acide succinique.}}{24\ C^4H^6O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{144\ C^3H^8O^3} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{60\ CO^2}$$

ou, en admettant la formation préalable du glucose et de la levulose :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{98\ C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{98\ H^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{49\ C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{49\ C^6H^{12}O^6}$$

$$98\ C^6H^{12}O^6 + \underset{\text{Eau.}}{60\ H^2O} = \underset{\text{Acide succinique.}}{24\ C^4H^6O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{144 C^3H^8O^3} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{60\ CO^2}$$

D'après Monnoyer, la réaction serait moins complexe :

$$\underset{\text{Glucose.}}{4\ C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Eau.}}{3\ H^2O} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{6\ C^3H^8O^3} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2\ CO^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

Cette formule donne les mêmes rapports entre l'acide succinique, la glycérine, et l'anhydride carbonique ; l'oxygène en excès servirait à la respiration des globules du ferment.

D'après Pasteur, dans les conditions normales, la levure de bière transforme, au minimum, 4 °/₀ du sucre total en glycérine et acide succinique, et on obtient environ 2,5 à 3,6 grammes pour 100 grammes du premier produit, et 0,5 à 0,7 du second. Le rapport entre les poids de ces deux substances est à peu près constant, et égal à environ 5. Ces poids sont en proportion avec la quantité d'alcool formé. Il se forme d'autant plus d'acide succinique et de glycérine, et, par suite, d'autant moins d'alcool, que la fermentation est plus prolongée, qu'elle se fait avec de la levure épuisée, ayant peu d'aliments, ou des aliments mal appropriés à la multiplication des globules.

Donc, d'après Pasteur, l'état physiologique de la levure a une influence des plus marquées sur le travail de la fermentation secondaire. Celui-ci se présente toujours, quel que soit l'état physiologique des levures ; mais la production d'acide succinique et de glycérine peut varier sensiblement, suivant que les levures se trouvent dans tel ou tel état physiologique. Nos recherches sur les composés du fluor ont eu principalement pour but d'amener les levures dans un état spécial de vitalité, qui leur permît de consacrer tout leur pouvoir-ferment à la transformation rapide du sucre en alcool, et modifie leur action chimique, beaucoup diminuée de son énergie dans les actes qui constituent la fermentation secondaire.

Aussi, comme une des modifications principales dans le travail chimique des levures, accoutumées aux composés du fluor, consiste dans ce fait qu'une accoutumance assez prolongée a pour conséquence d'empêcher le dédoublement du sucre en glycérine et acide succinique, et de diminuer considérablement la formation de ces produits secondaires, il s'ensuit que le travail chimique pour ces levures, se borne presque exclusivement à la transformation du sucre en alcool et en anhydride carbonique. Les productions de la glycérine et de l'acide succinique sont infiniment moindres que dans les conditions ordinaires.

Cette diminution peut se constater d'abord par une augmentation dans le poids de l'anhydride carbonique formé.

Si l'on se base sur les théories qui expliquent la fermentation alcoolique, on trouve, en supposant que tout le sucre se dédouble en alcool et en acide carbonique, que 100 grammes de sucre de canne (correspondant à 105, 26 grammes de glucose) donnent, d'après l'équation de Pasteur, 51,46 grammes d'anhydride carbonique. (100 grammes de glucose n'en fournissent que 48,89 grammes).

Mais nous savons, d'après les expériences de cet illustre expérimentateur, qu'environ 6 °/₀ du sucre échappent à ce dédoublement, dont environ 4 °/₀ servent à la formation de la glycérine et de l'acide succinique, et 2 °/₀ à celle de la cellulose, des matières grasses, etc. Ces 4 grammes de sucre, lors de leur dédoublement en acide succcinique, glycérine et anhydride carbonique, émettent 0,63 grammes de cet anhydride (100 grammes de sucre de canne four-

nissent dans ces conditions 15,75 grammes d'anhydride carbonique. — 100 grammes de glucose n'en émettent que 14,96 grammes. — 4 grammes de glucose 0,5984 grammes).

Il est facile de déduire de ces données, que dans les conditions normales de fermentation avec les levures ordinaires, 100 grammes de sucre de canne ne fourniront que 49 grammes d'anhydride carbonique, au lieu de 51,46 grammes (100 grammes de glucose donnent 46,56 d'anhydride carbonique au lieu de 48,89 grammes), et que, par suite, la proportion d'anhydride carbonique dégagée augmentera avec la production de l'alcool, et la diminution des quantités d'acide succinique et de glycérine formées.

De même, la quantité d'anhydride carbonique qui se dégage, sera en rapport inverse avec la proportion d'alcool obtenu ; ainsi, dans l'hypothèse que tout le sucre se transformerait en anhydride carbonique et alcool, on aurait pour 100 grammes d'alcool, provenant de ce sucre, 95,67 grammes d'anhydride carbonique. Dans le second cas, avec une production latérale de glycérine et d'acide succinique, dans les conditions normales, on aurait pour 100 grammes d'alcool 96,91 d'anhydride carbonique.

L'expérience directe a démontré que dans les fermentations conduites avec les levures accoutumées, il se dégage pour 100 de sucre plus d'anhydride carbonique, que dans celles conduites avec les levures ordinaires ; mais si on rapproche ces quantités d'anhydride carbonique de celles de l'alcool formé, plus abondant dans le premier cas que dans le second, il arrive qu'avec les premières levures, il se dégage moins d'anhydride carbonique pour 100 grammes d'alcool, qu'avec les secondes.

Ces constatations se sont trouvées vérifiées par l'expérience suivante :

Un moût saccharifié par du malt fut partagé en deux portions d'un litre chacune. L'une fut ensemencée avec de la levure accoutumée à l'acide fluorhydrique, l'autre le fut avec la même levure, mais cette portion n'avait pas subi l'influence de l'accoutumance.

Les deux échantillons furent introduits dans des flacons bouchés au moyen de bouchons percés, par un tube courbé et aboutissant dans un petit flacon laveur ; les deux flacons avec leurs bouchons et tubes furent pesés avant et après la fermentation.

Nous avons déterminé l'alcool formé et l'anhydride carbonique.

	Levure accoutumée.	Levure ordinaire.
Alcool pour 1.000 centim. cub. de moût....	115 cc	111,5 cc
Anhydride carbonique —	84 gr.	83,51 gr.
Rapport entre ces deux substances...........	73,1	74,9

Par rapport, nous entendons le poids de l'anhydride carbonique formé par rapport à 100 centimètres cubes d'alcool. Comme on le voit, la quantité d'anhydride carbonique formé par rapport à 100 centimètres cubes d'alcool, est moindre dans les fermentations faites avec les levures accoutumées, que dans celles conduites avec les levures ordinaires. Cette différence est, il est vrai, peu considérable, mais d'après les chiffres théoriques, indiqués plus haut, elle ne pouvait être très marquée. Nous l'avons toujours observée dans tous les essais que nous avons faits, elle tient évidemment au mode différentiel de la transformation du sucre. Parallèlement avec une augmentation de production d'anhydride carbonique, les levures accoutumées donnent également plus d'alcool pour les mêmes proportions de sucre consommé que les levures ordinaires. Cette affirmation peut être prouvée par l'expérience suivante :

On introduisit dans deux séries de flacons les mêmes quantités de moût contenant 15 pour cent de glucose ; tous reçurent les mêmes proportions de levures, et furent mis à fermenter dans des conditions identiques. Pour la première série, l'ensemencement se fit avec des levures ordinaires; pour la seconde, on fit usage de levures de la même provenance, mais qui avaient subi préalablement le traitement par le fluor.

Après quatre jours de fermentation, on détermina la quantité de sucre restant dans le moût, la quantité d'alcool formé, ainsi que le rapport entre la proportion du sucre disparu et celle de l'alcool.

	Levure accoutumée.	Levure ordinaire.
Glucose restant.....................	0.55	1.21
Alcool formé......................	7.29	6.67
Alcool °/₀ de glucose disparu........	50.49	48.37

La levure ordinaire a fourni, pour 100 de sucre disparu, 48,37 d'alcool. Ce chiffre se rapproche de très près de l'équation de Pasteur, supposant une perte de 6 °/₀. La levure accoutumée, au contraire, a donné une quantité plus grande d'alcool ; celle-ci se rapproche des chiffres qui correspondent aux indications théoriques de la fermentation, 51,11 °/₀ de sucres. Les chiffres obtenus pour la formation de l'anhydride carbonique et de l'alcool dans

les deux séries de fermentation, démontrent déjà clairement qu'il y a un changement dans le travail chimique de la levure, suivant qu'elle a été accoutumée, ou non, à l'acide fluorhydrique, et que ce changement doit résider principalement dans la non-formation de l'acide succinique et de la glycérine. Le dosage de ces produits dans les moûts fermentés confirme pleinement cette hypothèse.

Pour le prouver, nous donnons ci-après les résultats des déterminations de glycérine, d'acide succinique et d'alcool faites, après fermentation, dans des moûts identiques fermentés, les uns avec de la levure ordinaire, les autres avec de la levure accoutumée.

	Levures accoutumées.		Levures ordinaires.	
	Moût concentré.	Moût dilué.	Moût concentré.	Moût dilué.
Alcool pour 100 gr. de moût...	12.7	10.1	12.5	9.3
Glycérine	0.065	0.019	0.75	0.257
Acide succinique...............	0.011	0.0032	0.132	

Dans les moûts fermentés avec de la levure accoutumée, on trouve considérablement moins de glycérine et d'acide succinique, que dans ceux qui ont fermenté avec de la levure ordinaire.

Quant aux causes de cette différence d'action, elles résident évidemment dans l'état de vigueur spéciale acquise par les levures accoutumées.

Brefeld a déjà fait connaître que la glycérine et l'acide succinique se forment principalement à la fin des fermentations, lorsque la levure n'a presque plus de vitalité ; de même, Pasteur a reconnu que la production de ces produits secondaires est en rapport avec l'état constitutionnel de la levure.

Or, c'est précisément ce que l'expérience a démontré, et qui s'est trouvé confirmé même dans les cultures que nous avons faites avec des levures accoutumées.

Les indications du tableau ci-après démontrent clairement la possibilité de cette hypothèse.

	Densité du liquide avant la distillation.	Alcool.	Glycérine.	Acide succinique
Après 1 jour de fermentation....	1.8	9.4	0.1503	0.02541
2 —	+ 0.3	10.8	0.3508	0.04755
3 —	— 0.5	11.1	0.3992	0.06759
4 —	— 0.8	11.5	0.91	0.0920

Les quantités maxima de glycérine et d'acide succinique se forment donc entre les 72[e] et 96[e] heures, c'est-à dire quand le pouvoir-ferment de la levure est presque épuisé, par suite du manque de matières nutritives. Au commencement de la fermentation, quand la levure est dans un milieu où elle trouve amplement les matières nécessaires à son développement, elle possède une énergie plus grande, et les produits accessoires se forment en proportions bien moins considérables. A la fin, quand la levure a épuisé la matière nutritive du moût, la production de la glycérine et de l'acide succinique augmente rapidement. Il y a donc tout lieu de croire que la formation de ces produits accessoires est due à l'état d'affaiblissement de la levure à ce moment. Cette différence d'action de la levure au commencement et à la fin de la fermentation, suivant qu'elle est douée de toute son énergie fermentative, ou suivant qu'elle a perdu celle-ci en grande partie, faute d'éléments nutritifs, corrobore les observations que nous avons faites avec les levures accoutumées aux composés du fluor. Ces derniers, en effet, comme nous l'avons démontré plus haut, augmentent l'énergie fermentative de la levure et, par le fait même, à la fin de la fermentation, ils la placent dans des conditions meilleures que celles dans lesquelles se trouvent les levures non accoutumées au commencement du travail, dans une fermentation alcoolique conduite avec de la levure ordinaire. Il est évident que l'acide fluorhydrique n'a pas agi sur le ferment comme acide ; mais en vertu d'une propriété spéciale des composés fluorés qui font de ces corps des antiseptiques, si l'on remplace le composé fluoré par un acide qui n'a pas d'action antiseptique, l'acide tartrique par exemple, on n'a pas cette réaction (1).

---

(1). Ces constatations étonneront probablement M. Jorgensen, le savant collaborateur de M. Hansen, qui ne veut pas admettre qu'on s'occupe de modifier les propriétés physiologiques des races pures de levures ; alors que, d'après lui, il existe des races spéciales, appropriées à tous les besoins de la fermentation industrielle, et qu'il n'y a qu'à s'adresser à son laboratoire pour s'y procurer la levure possédant les propriétés spéciales que l'on désire.

Nous savons que pour le savant danois, toute levure ne sortant pas du laboratoire de Copenhague doit être considérée comme n'ayant que peu de valeur ; et nous n'ignorons pas que, d'après lui, toutes les études faites sur des races de levures autres que celles qu'il produit sont absolument superficielles et même dangereuses ; mais, au risque de le froisser encore, nous lui conseillerons fortement, avant de nous contredire, de méditer sur la légèreté de ses procédés et sur la valeur de nos observations.

Du reste, la discussion avec M. Jörgensen est très difficile ; il n'envisage pas les corps qui peuvent avoir de

Les modifications physiologiques, dans le travail chimique des levures de bières, provoquées par des cultures répétées de ces ferments dans des moûts renfermant des doses plus ou moins élevées de composés de fluor, de telle manière à les accoutumer insensiblement à supporter des doses relativement très grandes de cet antiseptique, se manifestent d'une manière tout aussi prononcée avec d'autres ferments. Les essais que nous avons pratiqués avec le ferment lactique, le ferment butyrique, le mycoderma aceti, etc., nous ont donné sous ce rapport des résultats confirmant pleinement nos prévisions. Nos essais se sont portés principalement sur les ferments lactiques et butyriques.

Nous avons préparé deux séries d'échantillons identiques d'infusion de malt stérilisée; elles furent additionnées toutes les deux de différentes doses graduelles d'acide fluorhydrique; l'une d'elles fut ensemencée avec des cultures pures de ferment lactique; l'autre, de ferment butyrique.

Nous avons constaté que les quantités d'antiseptique, nécessaires pour empêcher le développement de ces ferments pendant deux jours à la température de 30° C. était pour le premier de 25 milligrammes d acide fluorhydrique pour 100 grammes d'infusion, et de 12 milligrammes pour la même quantité de moût pour le second.

Ces quantités déterminées, nous avons pu accoutumer insensiblement les deux ferments à l'action antiseptique du fluor; nous avons employé à cet effet la même méthode que celle que nous avions appliquée aux levures.

Les premières cultures furent faites avec des infusions de malt auxquelles nous n'avions ajouté qu'un milligramme d'acide fluorhydrique pour 100 grammes de liquide; les doses furent successivement augmentées, dès que nous constations une augmentation d'acidité dans l'infusion.

Après une série assez longue de cultures, nous avons observé que les deux ferments résistaient, tous les deux, à des doses d'acide fluorhydrique représentées par 30 milligrammes de cet antiseptique pour 100 grammes d'infusion. Dans un milieu additionné de cette proportion d'acide fluorhydrique, le ferment lactique a produit 1,5 grammes d'acide lactique pour 100 grammes d'infusion; le ferment butyrique 0,80 grammes pour une proportion identique.

Ces quantités d'acide se rapprochent énormément de celles produites par les mêmes ferments non accoutumés à l'acide fluorhydrique, alors qu'on les avait cultivés dans une infusion de malt non additionnée de combinaisons du fluor, et que la fermentation s'était accomplie dans les mêmes conditions, à une même température, et pendant le même laps de temps.

L'examen microscopique des infusions, après la fermentation, nous a démontré que les ferments qui ont subi l'accoutumance aux composés fluorés, tout en produisant des quantités identiques d'acide, donnent naissance à beaucoup moins de cellules nouvelles, que ces mêmes ferments qui n'ont pas subi le traitement antiseptique.

Les résultats obtenus avec le *Mycoderma aceti* furent encore plus concluants.

Dans cette série d'expériences, nous nous sommes servi d'un mélange contenant pour 100 : 6 d'alcool, 1 d'acide acétique, 5 d'infusé de malt stérilisé, d'une densité de 7° Baumé.

Les cultures furent pratiquées dans des ballons à fond large. En présence de 50 milligr. d'acide fluorhydrique, les liquides ensemencés avec le ferment acétique ne donnèrent plus de voile, ils n'accusèrent pas une augmentation d'acidité, tandis que dans les ballons témoins, sans fluor, le développement du *mycoderma* fut très régulier et la production d'acide normale.

---

l'influence sur les levures, de la même façon que ceux qui ont l'audace d'étudier leur action. Ainsi, pour le savant danois, l'influence de l'acide tartrique ou de l'acide fluorhydrique est identique.

Il s'étonne, alors qu'on n'a pas obtenu de résultats avec l'acide tartrique, qu'on puisse continuer à faire des essais avec un autre acide, l acide fluorhydrique, attendu que ces deux substances appartiennent toutes les deux à la même classe de corps. M. Jörgensen les intitule *produits chimiques*, à raison probablement de ce que si l'on consulte le dictionnaire de Larousse ou un dictionnaire danois, on trouve accolé à leur nom le vocable *produit chimique*. Etrange classement scientifique !! litteraire, nous le voulons bien ; mais nous avons la prétention de classer ces composés d'une manière toute différente, de les envisager à un tout autre point de vue, en nous basant sur leur action en présence des ferments.

En réalité, pour nous, l Ecole de Copenhague est entrée dans une fausse voie, lorsqu'elle a cru voir dans de légères modifications physiologiques, provenant des différents modes de nutrition, des signes distinctifs de race. Les nombreuses races de levure que Hansen nous a montrées, sont si peu distinctes l'une de l'autre et leurs caractères différentiels si peu palpables, que nous nous demandons si Hansen et son école n'ont pas perdu leur temps; après un travail assidu de dix ans, ils ne sont parvenus qu'à donner les caractères distinctifs, tout au plus, de quatre ou cinq races, et encore ces caractères ne sont-ils que plus ou moins acceptables. Pour nous, Hansen et son école se sont fourvoyés dans une fausse voie.

Nous avons démontré dans le cours de notre travail que la même levure acquiert, par l'accoutumance, des propriétés nouvelles que l'analyse permet de constater par la balance ; celles-ci sont bien définies et caractéristiques. Nous sommes presque persuadés que, si nos levures de même race, avaient été présentées, avant et après leur accoutumance, à l'école de Copenhague, celle-ci les aurait considérées comme étant de race différente, elle leur aurait attribué des caractères physiologiques, microscopiques et chimiques différentiels. Pour la première fois, peut-être, ces caractères auraient été bien définis ; malheureusement, nous aurions dû lui répliquer : « mais ce sont des levures de même race ! »

Après une série de cultures successives avec 5, 10, 15, 20, 25, etc., milligrammes d'acide fluorhydrique, les semences ont fini par se développer en 24 heures, en présence de 50 milligrammes d'antiseptique, et nous sommes parvenus, par la suite, à provoquer leur développement, même à des doses de 120 milligrammes d'acide fluorhydrique pour 100 gr. de liquide. Le caractère de cette accoutumance se traduisit par ce fait, qu'au fur et à mesure que le ferment présentait une plus grande résistance à l'antiseptique, l'oxydation se rapprochait de :

$$CH^3.CH^2OH + 6O = 2\ CO^2 + 3\ H^2O$$

Une série de déterminations d'alcool et d'acide acétique dans des liquides ayant subi trois jours d'acétification, nous a donné les chiffres ci-après :

Acide fluorhydrique pour 100 gr. de liquide.	Alcool restant pour 100 gr. de liquide.	Acide formé pour 100 gr. de liquide.
0 milligramme......	1.55	4.32
25 —	1.75	3.27
50 —	1.95	1.31
120 —	1.40	0.12

Ainsi, pour 100 parties d'alcool disparu dans le moût, sans acide fluorhydrique, on a trouvé au début 97,08 d'acide acétique formé ; avec 25 milligrammes d'acide fluorhydrique ces quantités étaient dans le rapport de 76,94 d'acide pour 100 d'alcool disparu ; avec 50 milligrammes d'acide fluorhydrique, 32,34 d'acide pour 100 d'alcool ; enfin, en faisant usage de 120 milligrammes d'acide fluorhydrique, 100 parties d'alcool n'avaient plus donné lieu qu'à la formation de 2,62 parties d'acide acétique.

Dans toutes ces expériences, nous avons toujours eu soin de ne pas pousser l'acétification jusqu'au delà de la disparition complète de l'alcool ; dans ces conditions, il devient impossible d'objecter que l'acide acétique ait pu disparaître après avoir été formé.

L'accoutumance des ferments au fluor, tout en produisant un changement dans leur travail chimique, influence également leur résistance à certains agents chimiques et physiques. Au fur et à mesure que l'accoutumance au fluor s'accentue, les ferments deviennent de plus en plus sensibles aux modifications du milieu : les levures de bières accoutumées au fluor fermentent très mal dans un moût contenant, pour 100 grammes, 0,2 grammes d'acide lactique, tandis que ces mêmes levures, non accoutumées, sont insensibles à cette dose.

Les résultats de nos observations avec l'acide salicylique, le phénol, l'acide borique, le chlorure mercurique et d'autres antiseptiques ne furent guère différents.

Les levures de bière, aussi bien que les ferments lactiques, butyriques, acétiques, etc., qui s'étaient accoutumées aux milieux contenant du fluor, étaient très sensibles aux bactéricides, et les quantités d'antiseptiques nécessaires pour arrêter le travail chimique de ces ferments étaient en rapport inverse avec le degré d'accoutumance. Plus celui-ci était prononcé, moins il fallait d'antiseptique. C'est ainsi qu'une culture de ferments lactiques, avant leur accoutumance, acidifie encore facilement un moût sucré contenant 3 milligrammes, par litre, de sublimé corrosif ; le même ferment, accoutumé à 50 milligrammes d'acide fluorhydrique, et cultivé ensuite dans un moût sans fluor, ne produit plus le moindre changement, si on le place dans un moût sucré contenant seulement 0.2 milligrammes de fluor. Cette propriété que possèdent les ferments de s'accoutumer à certains antiseptiques trouvera probablement une application très importante en thérapeutique. Si nos prévisions se réalisent, elle constituera une arme nouvelle pour la médecine dans sa lutte contre les ferments pathogènes. Le traitement de certaines maladies par des doses croissantes d'antiseptiques pourra amener, par une accoutumance des ferments pathogènes à ces antiseptiques, un changement dans le travail chimique des ferments, qui aura pour conséquences une diminution dans la production des toxines.

Au surplus, nous estimons qu'on est en droit également de s'attendre à d'autres résultats ; l'accoutumance des ferments de certaines maladies zymotiques aux antiseptiques, ne les rendra-t-elle pas moins aptes à la lutte qu'ils auront à soutenir contre les forces naturelles de l'organisme ?

Pour élucider cette question, nous nous livrons, en ce moment, à de multiples expériences de laboratoire et à des essais cliniques ; les résultats, obtenus jusqu'ici, confirment nos espérances ; nous les ferons connaître dans un travail subséquent.

SUR L'EXISTENCE DE L'EAU OXYGÉNÉE DANS L'ATMOSPHÈRE

Par **M. Em. Schœne.**

(*Journal Rousskago Physico-Chimitcheskago Obchtchestva*, t. XXVI, n° 4, 1894.)

M. Ilosvay de N. Ilosva vient de publier une réponse (1) à ma critique de ses travaux sur la présence de l'ozone et de l'eau oxygénée dans l'atmosphère, parus en 1889 dans le *Bulletin de la Société Chimique*. En substance, cette réponse ne fait que répéter les assertions que j'ai réfutées et ne contient rien qui soit de nature à confirmer ces assertions, ni à infirmer mes réfutations. Je me borne donc à renvoyer le lecteur à ma critique (2) qui a provoqué la réponse de M. Ilosvay, et au Mémoire détaillé, récemment publié (3), qui renferme les recherches expérimentales sur lesquelles se base la réfutation des données de ce chimiste.

Nous trouvons cependant, dans sa Note, une nouvelle indication, à savoir : qu'il considère à présent le peroxyde d'azote AzO^2, comme l'agent oxydant contenu dans l'air, tandis que, dans ses travaux antérieurs, il croyait que l'agent oxydant était l'acide azoteux libre. Ce peroxyde d'azote est, suivant M. Ilosvay, une partie constitutive constante de l'air, et c'est à ce corps que sont dues les réactions d'oxydation qui ont lieu dans l'atmosphère. Mais, ni dans sa Note, ni dans ses publications antérieures, on ne trouve à l'appui de sa nouvelle assertion aucune preuve expérimentale sérieuse et à l'abri de la critique. Il est très douteux qu'un composé aussi peu stable que le peroxyde d'azote puisse exister d'une manière permanente dans l'air normal. Mais il y a une expérience qui réfute directement l'assertion de M. Ilosvay. La teinture de gayac, *préparée et employée dans les conditions de précision voulues*, ne se colore *seule* (sans le concours de la diastase) en bleu par les produits de condensation des vapeurs atmosphériques, ni immédiatement, ni au bout de quelques heures, ou même de quelques jours. La solution d'iodure de potassium-amidon ne se colore également pas *immédiatement*, en l'absence d'une trace de sulfate ferreux par les eaux atmosphériques. Mais si, dans un essai séparé, on ajoute de la diastase à la teinture de gayac, ou une trace de sulfate ferreux à l'iodure de potassium-amidon, la coloration se produit *immédiatement et dans toute son intensité*, ce qui prouve la présence de l'eau oxygénée, et l'absence du peroxyde d'azote ou de l'acide azoteux libre. Ce phénomène s'observe, non seulement avec la pluie ordinaire, mais encore avec la pluie qui tombe pendant les orages les plus forts. Il s'explique par le fait que le peroxyde d'azote qui se forme par l'action de l'électricité sur l'azote et l'oxygène, se décompose instantanément dans l'air, riche en vapeur d'eau et en eau liquide, et les produits de décomposition acides trouvent dans l'atmosphère un excès d'ammoniaque (ou de carbonate d'ammoniaque) pour former des sels neutres.

Dans la présente discussion, dont M. Ilosvay a cru pouvoir prendre l'initiative en attaquant mes travaux sur la présence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère, la question décisive reste toujours celle-ci : les deux réactifs en question — teinture de gayac-diastase et iodure de potassium-amidon-sulfate-ferreux — sont-ils ou ne sont-ils pas caractéristiques de l'eau oxygénée ?

M. Ilosvay de N. Ilosva continue de se tromper, en affirmant que des composés quelconques de l'azote peuvent donner les mêmes réactions que l'eau oxygénée. Il n'est pas du tout difficile de s'en convaincre par une expérience convenablement conduite. La façon dont il faut opérer a été expliquée tout au long dans mon travail analytique mentionné plus haut (4). Le lecteur y trouvera également la réfutation expérimentale des autres assertions erronées de mon honorable adversaire, comme, par exemple, celle qui prétend que l'hydrate thalleux est un réactif tout à fait sûr de l'ozone, ou celle encore qui cherche à établir que l'acide carbonique de l'air rend, en présence d'azotite d'ammoniaque, peu certaines les indications de l'iodure de potassium-amidon-sulfate-ferreux, comme réactif de l'eau oxygénée.

Je suis prêt à admettre que la coloration bleue provoquée dans les deux réactifs par les produits de condensation naturels ou artificiels des vapeurs atmosphériques, n'est pas exclusivement due à l'eau oxygénée. D'autres peroxydes peuvent prendre part à cette réaction, tels que les peroxydes de radicaux organiques qui se forment par l'oxydation, sous l'influence des rayons solaires, de différentes substances volatiles exhalées par les plantes, et, peut-être encore, le peroxyde du radical de l'acide carbonique — ou acide percarbonique — comme l'a récemment indiqué M. A. Bach (5). Mais il est impossible d'admettre que cette réaction puisse être provoquée par le peroxyde d'azote ou l'acide azoteux libre. A. Bach.

(1) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, t. XXVII, p. 930 (1894).

(2) *Journ. Roussk. Phys.-Chim. Ob.*, t. XXVI, n° 1 (1894) ; *Berichte*, t. XXVI, p. 3011 (1893) ; *Moniteur Scientifique*, livr. 628, Avril 1894.

(3) *Fresenius Zeitschr. für anal. Chemie*, t. XXXIII, pp. 137 à 184 (1894).

(4) *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. XXXIII, p. 137.

(5) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1145 ; *Moniteur Scientifique*, 1894, p. 241 ; *Berichte d. d. Ch. Ges.*, t. XXVII, p. 340 ; *Journ. Roussk. Phys.-Chim. Ob.*, t. XXVI, p. 51.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Par M. Hugo Neubauer.

(*The Journal of the American Chemical Society*, Mai 1894.)

Après un exposé rapide de la méthode au molybdate d'ammoniaque pour le dossage de l'acide phosphorique, M. Neubauer émet des doutes sur son exactitude, et il donne les résultats d'une longue série de recherches sur les causes d'erreurs inhérentes à cette méthode.

L'auteur a pris comme point de départ l'orthophosphate d'argent, tant à cause de sa composition parfaitement définie, qu'en raison de la facilité avec laquelle on peut y doser l'argent. Le phosphate ammoniaco-magnésien aurait pu être choisi ; l'auteur a préféré néanmoins ne pas employer le sel même que l'on doit obtenir à la fin de l'expérience. Le phosphate di-sodique a été également rejeté, à cause de sa tendance à absorber l acide carbonique.

Dans la première série d'expériences sur la méthode au molybdate (modification de Wagner), la quantité d'acide phosphorique trouvée était légèrement inférieure à la quantité théorique. L'erreur variait de 0,3 milligr. (pour 84,2 milligr. de P^2O^5) à 2, 7 milligr. (pour 116 8 milligr. de P^2O5). Cette erreur peut être expliquée de deux façons : ou bien la précipitation n'est pas complète, ou bien il y a volatilisation d'acide phosphorique pendant la calcination du précipité de phosphate ammoniaco- magnésien. L'auteur rejette la première de ces explications, en faveur de la seconde qu'il a justifiée par l'expérience suivante.

Un couvercle de creuset de platine a été enduit, sur sa face inférieure, d'une couche de magnésie hydratée, et le tout a été calciné jusqu'à poids constant. Un filtre contenant du phosphate de magnésie a été brûlé ensuite dans le creuset et, après combustion complète du papier, le couvercle a été placé sur le creuset, et le tout calciné jusqu'à poids constant. Dans ces conditions, le couvercle augmente de poids. Dans les différents essais effectués par l'auteur, cette augmentation a varié de 0,2 à 3,8 milligr. L'augmentation est minimum, lorsque l'acide phosphorique est précipité directement, ou lorsqu'on calcine du phosphate ammoniaco-magnésien chimiquement pur. L'augmentation est maximum, lorsqu'on emploie un grand excès (5 grammes) de chlorure d'ammonium ou de molybdate, avant de précipiter le phosphate double. Pour le précipité obtenu par la méthode de Wagner, (dans cette méthode la solution ammoniacale du précipité jaune n'est pas neutralisée avant l'addition de la mixture magnésienne), l'augmentation de poids du couvercle a varié de 0,5 à 2,0 milligr. En dissolvant l'enduit de magnésie, on peut reconnaître la présence de l'acide phosphorique par la réaction au moliybdate.

Les précipités chauffés sur un bec Bunsen ordinaire, fournissent des résultats à peine inférieurs aux résultats théoriques, tandis que les précipités volumineux obtenus par la méthode au molybdate, donnent des erreurs de plusieurs milligrammes, lorsqu'on les calcine fortement. Ces erreurs ne sont pas imputables à l'acide molybdique, puisque le précipité, après avoir été lavé jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus la réaction du chlore, ne contient qu'une proportion insignifiante de cette substance.

Lorsque la précipitation a été faite en présence d'un excès de sels ammoniacaux, le phosphate ammoniaco-magnésien calciné sous un couvercle enduit de chaux ou de magnésie, pèse plus que le même précipité calciné dans les conditions ordinaires.

Si le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien lavé est redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis additionné d'un excès d'ammoniaque, et de 2 centimètres cubes de mixture magnésienne, le sel double précipité pèse davantage, lorsqu'on a employé un excès de molybdate dans la première précipitation.

Tous ces faits tendent à prouver, qu'en présence d'un excès de sels ammoniacaux, le précipité magnésien n'est pas du phosphate ammoniaco–dimagnésien pur ($MgAzH^4PO^4$), mais qu'il contient toujours plus ou moins de phosphate ammoniaco-monomagnésien [$Mg(AzH^4)4(PO^4)^2$]. Ce dernier sel se décompose par calcination en métaphosphate de magnésie, ammoniaque et eau. En prolongeant la calcination, ce phosphate se convertit en pyrophosphate, et l'acide phosphorique mis en liberté se volatilise.

$$(1) \quad Mg(AzH^4)^4(PO^4)^2 = Mg(PO^3)^2 + 4AzH^3 + 2H^2O$$
$$(2) \quad 2Mg(PO^3)^2 = Mg^2P^2O^7 + {}^2PO^5$$

La proportion de sel monomagnésien formé sera d'autant plus grande, que la concentration en sels ammoniacaux sera elle-même plus grande. Les idées qui ont prévalu jusqu'ici

sur la concentration des solutions à précipiter sont donc erronées, et les résultats seront meilleurs, si l'on opère sur des solutions diluées.

Il y a deux causes d'erreurs dans le dosage de l'acide phosphorique par la méthode magnésienne :

1° Le précipité peut contenir trop de magnésie ;
2° Il peut en contenir trop peu.

La seconde erreur est facilement déterminée par la méthode que nous venons de décrire. La première peut être déterminée par la méthode de Tollen, qui consiste à placer le phosphate calciné en suspension dans l'eau ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution diluée de nitrate d'argent. En présence d'un excès de magnésium, il se forme de l'orthophosphate d'argent jaune. La réaction est suffisamment sensible.

Les expériences suivantes ont été faites avec une dissolution de phosphate ammoniaco-magnésien pur, additionnée de proportions variables de chlorure d'ammonium. Pour une dissolution contenant 300 milligrammes de ce sel, on a retrouvé un demi-milligramme de magnésie dans le liquide filtré, après précipitation par l'ammoniaque, tandis que la même quantité d'anhydride phosphorique s'est volatilisée pendant la calcination du précipité. Dans un autre cas, où la solution contenait 2,5 grammes de chlorure d'ammonium, les pertes en magnésie et anhydride phosphorique ont été respectivement de 1,1 et 1,6 milligrammes. Dans une troisième expérience, avec 5 grammes de sel ammoniac, les pertes ont été respectivement de 3,2 et 4,4 milligrammes. Enfin, 44,8 milligrammes d'acide phosphorique ont été précipités en présence de 200 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Les pertes ont atteint cette fois 12,7 milligrammes pour la magnésie, et 15,6 milligrammes pour l'anhydride phosphorique. La liqueur filtrée contenait assez d'acide phosphorique, pour que l'on pût reconnaître sa présence au moyen du molybdate.

Même en l'absence d'un excès de chlorure de magnésium, l'acide phosphorique est totalement précipité. Le précipité obtenu dans ces conditions n'a jamais la composition voulue. Il contient invariablement un excès d'acide phosphorique, et cet excès est proportionnel à la quantité de sel ammoniac que contenait la liqueur.

En présence d'un excès de chlorure de magnésium, le précipité contient invariablement au moins assez de magnésie pour former le sel normal, même en présence d'un excès de sels ammoniacaux. Il n'est donc possible d'obtenir un précipité pur, que lorsque la proportion d'ammoniaque libre est juste suffisante à sa formation. Tout excès de base fournit un précipité qui contient trop de magnésie.

Lorsqu'on fait couler lentement de l'ammoniaque dans une dissolution contenant de l'acide phosphorique et un sel de magnésium en excès, le précipité formé a la composition normale, pourvu que l'écoulement d'ammoniaque ait été réglé de telle sorte, que la précipitation ait eu lieu en solution neutre. Bien entendu, on doit ajouter finalement un excès d'alcali, de façon à assurer la précipitation complète, mais cet excès n'a aucun inconvénient, lorsque le précipité est déjà formé.

L'auteur a cherché à établir une méthode permettant d'obtenir, même dans la pratique courante, des résultats très exacts. Une solution ammoniacale d'acide phosphomolybdique a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité jaune cessât de se redissoudre par agitation, et que toute odeur d'ammoniaque ait disparu. La liqueur a été alors additionnée d'une solution de chlorure de magnésium contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, puis d'ammoniaque diluée, jusqu'à commencement de précipitation. Après quelques minutes de repos, une petite quantité d'ammoniaque a été ajoutée ; puis, après un nouveau repos, le mélange a été traité par un excès d'ammoniaque. Dans certains cas, les résultats obtenus par cette méthode ont été très exacts. Mais, d'une façon générale, les chiffres obtenus sont un peu trop forts, et le précipité donne la réaction de Tollen. Pour beaucoup d'usages, les résultats sont cependant assez précis.

Il est probable qu'en présence d'un excès de chlorure de magnésium et d'ammoniaque, il se forme un peu de phosphate tribasique ; l'excès de magnésie dans le précipité ne peut être attribué à de l'oxyde entraîné mécaniquement, lorsque ce précipité se forme rapidement.

Lorsqu'à une solution ammoniacale de phosphomolybdate, on ajoute de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus que difficilement par agitation, la solution rougit le papier bleu de tournesol, et contient probablement de l'acide phosphomolybdique libre. Si maintenant on ajoute du chlorure de magnésium en excès, puis de l'ammoniaque, il est probable qu'il se forme d'abord du phosphomolybdate d'ammoniaque, et que ce sel se décompose, à mesure que la proportion d'ammoniaque augmente, formant ainsi du posphate ammoniaco-magnésien avec la magnésie qui se trouve déjà en solution.

Les précipités obtenus dans des solutions approximativement neutres contiennent souvent une proportion notable d'acide molybdique libre. Cela tient à la décomposition de l'acide phosphomolybdique par l'ammoniaque et le chlorure de magnésium. Comme l'acide molybdique n'est pas très soluble dans l'eau, il se dépose en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien, et se trouve suffisamment occlus par ce dernier sel, pour que l'ammoniaque ajoutée ultérieurement en excès n'ait aucune action sur lui. Bien entendu, cette précipitation d'acide molybdique libre ne se produit pas en présence d'ammoniaque libre. La précipitation du phosphate double à l'état pur présente moins de difficultés en l'absence de molybdate, et lorsque l'excès de chlorure de magnésium n'est pas trop considérable. Si, après lavage, on redissout le précipité magnésien dans de l'acide chlorhydrique contenant une petite quantité de chlorure de magnésium, et si l'on reprécipite avec soin par l'ammoniaque, les résultats obtenus sont bien meilleurs. Ce procédé demande d'ailleurs beaucoup de soins.

Le phosphate ammoniaco-magnésien peut être obtenu de trois façons différentes :

1. — La précipitation est effectuée en solution neutre ou ammoniacale, mais ne contenant pas de chlorure de magnésium en excès. Le précipité obtenu dans ces conditions contient moins de magnésie que ne l'indique la théorie, et une certaine quantité d'anhydride phosphorique se volatilise pendant la calcination. Les chiffres obtenus sont donc trop faibles.

2. — La précipitation est effectuée en présence d'un excès de chlorure de magnésium, mais, pendant la formation du précipité, l'ammoniaque ne se trouve pas en excès. Cette manière d'opérer fournit un précipité qui a la composition normale, et les chiffres obtenus sont corrects.

3. — La précipitation est effectuée à la fois en présence d'un excès d'ammoniaque, et d'un excès de chlorure de magnésium. Le précipité contient alors un excès de magnésie, et les chiffres obtenus sont trop forts.

En partant de ces résultats, l'auteur examine ensuite la méthode de précipitation de l'acide phosphorique imaginée par Abesser, Jani et Mærker. Cette méthode, comme on le sait, consiste à neutraliser par l'acide chlorhydrique la solution ammoniacale du précipité jaune, à ajouter la mixture magnésienne, puis un excès d'ammoniaque.

Les causes d'erreurs que comporte cette méthode sont les suivantes :

A. — La totalité du précipité se forme comme il est indiqué dans 1). Ceci a lieu lorsque la proportion d'ammoniaque que contient la mixture magnésienne est assez grande pour que la précipitation de l'acide phosphorique ait lieu dès qu'on ajoute lentement le réactif en agitant le liquide (la magnésie n'étant pas en excès pendant la précipitation). L'addition ultérieure d'un excès d'ammoniaque ou de chlorure de magnésium ne présente aucun avantage. Les résultats sont analogues à ceux que l'on obtient par le procédé Wagner.

B. — Les trois conditions précédemment énumérées peuvent se réaliser successivement dans la formation du précipité. Ceci a lieu, lorsque la proportion d'ammoniaque dans la mixture magnésienne est telle, que lorsque le réactif est ajouté goutte à goutte et en agitant constamment, la précipitation commence, alors qu'il n'y a pas encore un excès de magnésie, mais continue alors qu'il y en a un excès. Dans ces conditions, les erreurs peuvent se compenser ; mais ce procédé ne permet pas d'obtenir à coup sûr un précipité ayant la composition indiquée à la remarque 2).

C. — Lorsque la mixture magnésienne est ajoutée goutte à goutte en agitant constamment, le précipité formé a généralement la composition indiquée aux remarques 2) et 3). L'ammoniaque à 2,5 °/₀, telle qu'on l'emploie dans la mixture magnésienne, est si faible que le précipité commence à se former lorsque la magnésie est en excès. Les résultats sont donc trop forts, et d'autant plus forts que la précipitation a été effectuée plus rapidement. Cela tient à ce qu'une plus faible portion du précipité se trouve formée en solution neutre.

D. — Le précipité ne présente la composition indiquée en 3), que lorsque la mixture magnésienne et l'ammoniaque sont ajoutées trop rapidement. Dans ce cas, les résultats sont encore plus forts que ceux obtenus d'après la méthode C.

Toutes ces conclusions théoriques ont été confirmées par l'expérience directe.

La méthode ordinaire au citrate d'ammoniaque donne des résultats approximatifs, grâce à ce fait que les deux causes d'erreurs se compensent. D'une part, le précipité contient invariablement de la chaux ; d'autre part, l'acide phosphorique n'est pas totalement précipité. Lorsque la mixture magnésienne est ajoutée lentement à une solution ammoniacale d'acide phosphorique contenant du citrate d'ammoniaque, mais ne renfermant pas de bases susceptibles de donner des sels insolubles avec l'acide phosphorique, le précipité se forme principalement dans les conditions indiquées en 1), beaucoup moins dans les conditions indiquées en 3), et cela d'autant mieux, que la majeure partie du précipité se forme en l'absence d'un excès de chlorure de magnésium. Ce point a été confirmé par l'expérience ; mais l'auteur a également remarqué que, même lorsque la magnésie est ajoutée rapidement, une partie de l'acide phos-

phorique est volatilisée pendant la calcination du précipité. Ceci provient de ce fait que, dans les solutions d'acide phosphorique ne contenant pas de sels de chaux, le précipité se forme assez rapidement, même en présence de citrate, de sorte qu'en ajoutant la mixture magnésienne, une portion du précipité se forme en l'absence d'un excès de chlorure de magnésium.

La conclusion générale que l'auteur a tirée d'un grand nombre de déterminations effectuées par les différentes modifications de la méthode au molybdate, est qu'aucune de ces méthodes ne présente une exactitude spéciale. Il semble pratiquement impossible de convertir complètement l'acide phosphorique en pyrophosphate de magnésie pur, lorsqu'on emploie la méthode au molybdate. La proportion exacte d'acide phosphorique dans une substance ne peut donc être déterminée, qu'en corrigeant par un certain facteur les chiffres fournis par l'analyse, et en supposant que les erreurs sont constantes pour une même quantité d'acide phosphorique.

L'auteur a déterminé systématiquement les erreurs dues à la méthode de Wagner, et les résultats obtenus lui ont permis de construire une table dont il recommande l'emploi dans les dosages d'acide phosphorique. Dans la méthode de Wagner, la seule cause d'erreur est la volatilisation de l'acide phosphorique pendant la calcination. L'emploi d'un couvercle enduit de magnésie est, dans ce cas, un excellent moyen de contrôle, et son usage est également recommandé aux analystes.

Voici maintenant comment l'auteur conseille de mener l'analyse :

Séparer d'abord l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, et laver le précipité suivant la méthode ordinaire. Pour cette précipitation, il ne faut pas maintenir le liquide trop chaud, ni l'abandonner trop longtemps au repos, de façon à éviter un dépôt excessif d'acide molybdique. Dissoudre le phosphomolybdate dans 100 cc. d'ammoniaque à 2,5 %, et ajouter autant de centimètres cubes de mixture magnésienne, qu'il y a de centigrammes d'acide phosphorique dans la liqueur. Cette mixture se prépare en dissolvant 55 grammes de chlorure de magnésium, et 70 grammes de chlorure d'ammonium dans un litre d'ammoniaque à 2,5 %. L'addition de la mixture doit se faire à raison de 10 cc. par minute, en ayant soin d'agiter constamment. Après la précipitation, agiter encore pendant quelques secondes, et abandonner le liquide pendant trois heures au moins. Filtrer, laver le précipité avec de l'ammoniaque à 2,5 %, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus la réaction du chlore, sécher le filtre, et le placer dans un creuset de platine bien propre ; élever graduellement la température au rouge cerise, jusqu'à ce que le pyrophosphate soit devenu parfaitement blanc. Calciner alors au chalumeau jusqu'à poids constant. Il suffit de corriger ce poids suivant les indications contenues dans le tableau ci-joint. La somme des deux nombres multipliée par 64 donne la quantité d'acide phosphorique contenue dans l'échantillon soumis à l'analyse.

TABLE DE CORRECTIONS

$Mg^2P^2O^7$ trouvé	PERTE	$Mg^2P^2O^7$ trouvé	PERTE	$Mg^2P^2O^7$ trouvé	PERTE
grammes	milligrammes	grammes	milligrammes	grammes	milligrammes
0,10	0,6	0,20	3,5	0,29	6,1
0,12	0,8	0,21	3,6	0,30	6,8
0,14	1,2	0,22	3,8	0,31	7,6
0,15	1,4	0,24	4,0	0,32	8,6
0,16	1,6	0,25	4,2	0,33	9,6
0,17	2,4	0,26	4,6	0,34	10,6
0,18	2,6	0,27	5,0		
0,19	3,2	0,28	5,5		

Lorsque l'acide phosphorique doit être dosé à l'état de pyrophosphate, il faut toujours le séparer d'abord à l'état de phosphomolybdate, même lorsque la solution primitive ne contient pas de bases susceptibles de donner des phosphates insolubles ; sinon, les corrections ci-dessus ne sont plus applicables. Si, au contraire, on opère de façon à pouvoir faire usage de ces termes correctifs, le dosage de l'acide phosphorique devient une des opérations les plus exactes que possède la chimie analytique.

Dosage direct de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Par **M. B.-B. Ross.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, Mai 1894.)

Dans la plupart des laboratoires d'Europe, l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque est dosé par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en présence du citrate d'ammoniaque qui a servi à sa dissolution.

On a émis quelques doutes sur l'exactitude de cette méthode, et son emploi n'a rencontré que peu de partisans en Amérique. La présence d'acide citrique ne permet pas, en effet, d'employer la méthode au molybdate, et il a fallu rechercher un moyen d'éliminer la totalité de l'acide citrique, pour pouvoir faire usage de ce réactif. Il a quelques années (*Proceedings of the Association of Official Agricultural Chemists*, 1885), l'auteur a proposé d'effectuer cette élimination, en précipitant la solution bouillante par le chlorure de calcium. Les résultats présentés à cette époque montraient que cette manière d'opérer conduit à des chiffres aussi exacts que la méthode officielle ; toutefois, quelques essais ultérieurs ont établi que le précipité de citrate de calcium pouvait retenir une petite quantité de phosphate de chaux.

Kuntze (*Zeitsch. für Rübenzucker*, 1892, p. 860) recommande de détruire l'acide citrique et les autres matières organiques par évaporation de la dissolution, puis, traitement par l'acide sulfurique et l'acide nitrique, et enfin calcination. Dans le courant de l'année dernière, un certain nombre d'expériences ont été faites au laboratoire de la *Louisiana State University*, en vue de l'élimination de l'acide citrique par voie humide, au moyen d'agents oxydants.

Après avoir essayé un certain nombre de méthodes d'oxydation, le procédé Kjeldahl fut trouvé préférable à tout autre pour ce genre d'opération. Voici comment on conduit l'analyse :

Lorsque l'échantillon a été maintenu pendant 30 minutes en digestion avec la solution de citrate, on prélève 25 cc. du liquide, que l'on filtre dans un vase sec, de préférence dans une burette graduée, de telle façon que lorsque le liquide est refroidi, on peut en faire couler un volume connu dans un autre vase, sans avoir besoin de rincer le premier. La solution ainsi mesurée est placée dans une fiole de 250 à 300 cc. avec 15 cc. environ d'acide sulfurique concentré, et chauffée modérément.

Au bout de huit minutes, le liquide commence à brunir, et il se dégage une mousse abondante que l'on peut, du reste, éviter en partie, si l'on a soin de ne chauffer ni trop ni trop peu.

Après trois ou quatre minutes d'ébullition, les mousses cessent, et le liquide devient absolument noir. On ajoute alors un gramme d'oxyde de mercure, ou de mercure métallique, et on continue à chauffer sur flamme assez haute.

Au bout de 25 à 30 minutes, l'opération est terminée ; la liqueur est alors presque incolore. Après refroidissement, on verse la solution dans un verre, et on lave la fiole à l'eau distillée ; lorsque toutes les eaux de lavage sont réunies, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, on acidifie par l'acide nitrique, puis on précipite par la solution molybdique, après addition de nitrate d'ammoniaque.

Si l'on opère sur 50 cc. de la liqueur de citrate (ce qui correspond à 1 gramme d'échantillon), on ajoute d'abord 10 cc. d'acide sulfurique concentré, et l'on opère dans une fiole de 350-500 cc. Lorsque la liqueur est devenue noire, on la retire du feu, et on ajoute de nouveau 15 cc. d'acide ; après avoir fait bouillir pendant 2 à 3 minutes, on ajoute l'oxyde de mercure comme précédemment.

Les avantages que présente ce mode opératoire sont les suivants :

1°.— Il constitue une méthode directe et rapide, permettant de doser à la fois l'acide phosphorique soluble dans l'eau, et l'acide soluble dans le citrate, c'est-à-dire, en somme, la totalité de l'acide phosphorique assimilable. La proportion de cet acide assimilable est déterminée par 2 analyses au lieu de 3, comme on le fait généralement ;

2°.— L'économie de temps et de travail donne à ce procédé un avantage incontestable sur la méthode indirecte. Il suffit, en effet, de filtrer 25 ou 50 cc. de la solution de citrate, tandis que dans la méthode indirecte, il faut filtrer la totalité du liquide, laver à fond le précipité, calciner le résidu, l'attaquer de nouveau, etc. ;

3°.— Si on le désire, cette méthode peut être employée comme moyen de contrôle de la méthode indirecte, sans qu'il soit besoin de peser une nouvelle quantité de l'échantillon.

Les résultats d'un grand nombre d'analyses effectuées d'après ces principes sont contenus dans le tableau ci-joint. Ces résultats ont été obtenus par M. Blouin pendant la dernière campagne d'engrais.

Les échantillons analysés étaient, en général, des engrais commerciaux. On remarquera que les chiffres obtenus par les deux méthodes concordent parfaitement.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOLUBLE DANS LE CITRATE D'AMMONIAQUE

Nos	MÉTHODE directe	MÉTHODE par différence	Nos	MÉTHODE directe	MÉTHODE par différence
1	2.16	2.16	11	2.07	2.09
2	5.63	5.67	12	6.46	6.48
3	5.37	5.39	13	5.24	5.11
4	2.44	2.64	14	5.12	5.06
5	2 00	1.86	15	2.87	2.91
6	5.40	5.33	16	1.61	1.53
7	6.90	6.78	17	0.37	0.33
8	4.55	4.51	18	0.94	0.90
9	2.75	2.73	19	0.34	0.36
10	2.05	1.98			

Pour établir une fois de plus la vraie valeur de la méthode, l'auteur s'est servi d'une solution d'acide phosphorique, préparée au moyen d'un phosphate chimiquement pur. L'acide phosphorique a été dosé dans cette solution par la méthode ordinaire au molybdate. Une quantité connue de la solution a été alors mélangée avec 25 cc. d'une solution de citrate d'ammoniaque et, après addition de 15 cc. d'acide sulfurique, l'analyse a été conduite comme nous l'avons indiqué plus haut.

La première méthode (méthode directe au molybdate) a donné comme résultat 8,06 °/₀ d'acide phosphorique. La seconde méthode (addition de citrate d'ammoniaque, etc.), a donné 8,13 °/₀.

D'autres essais effectués sur des sels purs ont donné des résultats également concordants. Les différences restent toujours dans la limite des erreurs d'analyse ordinaires.

On a cherché à remplacer l'oxyde de mercure par le nitrate de potasse. Mais, dans ce cas, il est nécessaire de faire plusieurs additions successives, et la durée de l'opération se trouve notablement augmentée.

La méthode de Gunning (modification de la méthode de Kjeldahl) a été également essayée ; mais les mousses abondantes qui résultent de l'emploi d'une grande quantité de sulfate de potasse rendent ce procédé peu pratique.

L'emploi de l'oxyde de mercure ou du mercure métallique permet au contraire une oxydation très rapide, et la précipitation ultérieure de l'acide phosphorique se fait sans difficulté.

Modification de la méthode au chlorure ferrique pour le dosage de l'arsenic dans le cuivre.

Par **M. F. Platten.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Avril 1894.)

Le dosage exact de l'arsenic est devenu dans ces dernières années une question d'un grand intérêt pour les métallurgistes, en raison de l'influence qu'exerce cette impureté sur quelques-unes des propriétés mécaniques du cuivre.

Avec les progrès constants de l'industrie électrique, les exigences se sont accrues sans cesse et, à l'heure actuelle, l'administration du Post-Office stipule dans son cahier des charges pour la fourniture des fils de cuivre, une conductibilité électrique de 100 °/₀. Or, on sait que les moindres traces d'arsenic abaissent cette conductibilité dans de fortes proportions (G. Gore, *Electrolytic Separation of Metals*, p. 27); il est donc absolument indispensable d'avoir à sa disposition une méthode analytique permettant de déterminer avec certitude des quantités, même très faibles, de cet élément.

La question de savoir quelle proportion d'arsenic le cuivre peut supporter sans se briser au laminoir, ne semble pas avoir été résolue jusqu'ici d'une façon très nette. Toutefois, on a pu constater que des tôles de cuivre travaillées à chaud se comportaient parfaitement bien, alors qu'elles contenaient suffisamment d'arsenic pour recouvrir le laminoir d'une fumée blanche.

Dans la fabrication des tôles de cuivre pour boîtes à feu de locomotives, on s'est attaché pendant longtemps à limiter la proportion d'arsenic à 0,15 °/₀. C'était là, semble-t-il, une précaution illusoire, puisque des expériences récentes ont montré que cette proportion pouvait être élevée sans inconvénient à 0,50 °/₀. Aujourd'hui, on tendrait même à généraliser ce principe, et les constructeurs semblent vouloir se départir de leurs anciennes exigences. Avant tout, il s'agirait de savoir si les analyses contradictoires fournies par les chimistes ne sont pas la cause de toutes ces hésitations.

On a proposé un assez grand nombre de méthodes pour doser l'arsenic dans le cuivre ; celle que l'on emploie à l'usine de la Compagnie de Tharsis (Oldbury) est adoptée d'une façon à peu près générale.

Cette méthode consiste à dissoudre le métal dans l'acide nitrique. Le liquide est ensuite additionné d'ammoniaque en excès, et saturé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfhydrate d'ammoniaque ainsi formé précipite le cuivre à l'état de sulfure, tandis que l'arsenic reste en solution.

Le sulfure de cuivre est alors filtré et lavé avec du sulfhydrate d'ammoniaque dilué ; la liqueur filtrée est traitée par l'acide chlorhydrique en excès, qui décompose le sulfhydrate d'ammoniaque, et précipite l'arsenic à l'état de trisulfure mélangé d'une quantité plus ou moins grande de soufre.

Le précipité, après avoir été filtré, est oxydé par l'acide nitrique fumant, et l'acide arsénique ainsi formé est précipité par la mixture magnésienne, à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le précipité est filtré, lavé, séché à 95-100° C. et pesé sur filtre taré.

Le sulfure de cuivre a certainement une tendance à retenir de l'arsenic, même lorsque la précipitation a lieu en présence d'un excès d'ammoniaque; mais il en est tout autrement avec le sulfure de fer, et la méthode suivante, qui tire parti de cet avantage, est réputée comme très exacte (Crookes, *Select Methods in Chemical Analysis*, p. 430) ; mais elle demande un soin extrême et des précautions spéciales. Voici en quoi elle consiste :

Le métal est dissous dans l'acide nitrique, et la solution est additionnée d'une petite quantité de nitrate de fer. Après neutralisation presque complète par la soude caustique, on ajoute un excès d'acétate de soude. Après une ébullition de quelques minutes, on filtre aussi rapidement que possible. Le précipité d'acétate de fer est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution, après sursaturation par l'ammoniaque, est traitée par un courant de gaz sulfhydrique. A partir de ce moment, le mode opératoire reste identique au précédent.

L'écueil de cette méthode est la précipitation éventuelle d'un acétate basique de cuivre, en même temps que l'acétate de fer. Dans ce cas, il faut jeter la dissolution, et recommencer l'analyse.

Si l'on précipite à la fois le cuivre et l'arsenic à l'état de sulfure en solution acide, on admet qu'il est possible de redissoudre la totalité de l'arsenic, par digestion du précipité avec le sulfure de sodium. En supposant qu'il en fût ainsi, le procédé serait, dans tous les cas, extrêmement long, car il ne faudrait pas moins de quatre ou cinq lavages prolongés.

Frésénius (*Analyse quantitative*, p. 469) a proposé une méthode qui consiste à faire passer un courant de chlore sur le métal finement divisé, de façon à volatiliser l'arsenic à l'état de chlorure. Mais ce procédé est peu pratique, et l'emploi du chlore dans un laboratoire d'analyse présente de tels inconvénients, qu'on doit l'éviter toutes les fois que cela est possible.

D'une façon générale, la proportion d'arsenic dans les cuivres commerciaux est très faible. Aussi, la prise d'échantillon doit-elle être assez forte, — 10 grammes au moins, — et le traitement d'un pareil poids de métal par des procédés qui comportent des précipitations et des lavages est fastidieux, lorsqu'il ne conduit pas à des erreurs.

Une méthode de beaucoup supérieure à toutes les précédentes, est celle que l'on connaît sous le nom de « méthode de distillation », ou « méthode au chlorure ferrique ». Elle est basée sur la volatilité du chlorure d'arsenic.

On commence par peser 20 grammes de peroxyde de fer calciné, qu'on dissout dans 150 c.c. d'acide chlorhydrique pur. La solution est placée dans une fiole de Wurtz reliée à un réfrigérant, et on distille environ 50 c. c. d'acide.

Si le liquide distillé ne donne pas trace d'arsenic par traitement avec l'hydrogène sulfuré, on peut admettre que le réactif est pur.

On pèse alors 10 grammes de cuivre (autant que possible à l'état de rognures), que l'on place dans la fiole à chlorure ferrique, et on chauffe jusqu'à ce que 150 c. c. environ du liquide aient passé à la distillation. Cette portion de liquide distillé contient généralement la totalité de l'arsenic. Toutefois, pour plus de sûreté, il est préférable de rajouter de l'acide chlorhydrique dans l'appareil, et de recueillir à part le second acide de distillation, que l'on essaye également à l'hydrogène sulfuré.

L'arsenic ayant été précipité à l'état de sulfure, on filtre le précipité; après lavage et séchage, on le traite par le sulfure de carbone, et finalement on le pèse sur un filtre taré, séché à 100° C.

Cette méthode a été décrite par le docteur John Clark dans un article sur le dosage de l'arsenic dans les pyrites (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, mai 1877), et les résultats publiés à cette date furent considérés comme très satisfaisants. Dans le cas où l'arsenic est en proportion assez forte, l'auteur recommande le titrage direct au moyen d'une solution d'iode ; pour les faibles quantités, la précipitation à l'état de sulfure est préférable.

La teneur en arsenic des cuivres commerciaux est rarement assez élevée, pour qu'on puisse effectuer directement un titrage à l'iode ; c'est donc la pesée du sulfure qui reste le procédé le plus généralement employé. Cette opération nécessite l'emploi d'un filtre taré, ce qui est un inconvénient incontestable ; le lavage prolongé du précipité, et son traitement par le sulfure de carbone, constituent encore deux sources d'erreurs à peu près certaines.

On admet généralement que l'eau est sans action sur le sulfure d'arsenic. D'après Frésénius, le sulfure d'arsenic mis en digestion avec de l'eau bouillante, ou abandonné pendant plusieurs jours avec de l'eau froide, subit une décomposition inappréciable en acide arsénieux qui se dissout, et en hydrogène sulfuré qui se dégage; cette décomposition est tellement faible, qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans le lavage ordinaire des précipités de sulfure d'arsenic ».

Il est probable que par « lavage ordinaire », Frésénius entend *le lavage à l'eau froide*. Quoiqu'il en soit, ce point n'est pas très clairement établi, et j'ai cru utile de rechercher quelle était exactement l'action de l'eau sur le sulfure d'arsenic.

Cette action est beaucoup plus grande qu'on ne le croit généralement, et, au lieu de peser des quantités parfois très petites de sulfure d'arsenic, on trouve préférable de faire bouillir le précipité avec de l'eau jusqu'à dissolution complète, puis de titrer à l'iode la solution d'acide arsénieux ainsi obtenue. Cette méthode a même fourni d'excellents résultats dans un grand nombre d'analyses. Après avoir transvasé le sulfure dans une fiole ordinaire, l'analyse ne demande plus aucune attention spéciale, et elle peut être faite sur plusieurs échantillons à la fois, sans exiger beaucoup plus de temps.

En général, la dissolution s'effectue en faisant bouillir le précipité avec 400-500 cc. d'eau, pendant une à deux heures ; mais, dans tous les cas, il est préférable de prolonger l'ébullition pendant quelques minutes, après que toute teinte jaune a disparu, de façon à s'assurer que tout l'hydrogène sulfuré a bien été chassé.

Il est intéressant de noter que le sulfure d'arsenic commercial est considéré comme étant toujours souillé d'acide arsénieux (Taylor, *Poisons in Relation to Medical Jurisprudence and Medicine*, 1875 pp. 354-356) ; mais l'expérience qui a conduit à cette conclusion est évidemment trompeuse. D'après l'auteur, en effet, le sulfure d'arsenic pulvérisé abandonne, par ébullition avec l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, une proportion d'acide arsénieux qui atteint parfois 30 %. On voit de suite, que si la quantité de sulfure soumise à cette expérience était très faible — et c'est précisément le cas dans les analyses courantes — la proportion d'acide arsénieux retrouvé dans le liquide filtré après ébullition, serait bien supérieure encore à celle indiquée par Taylor, puisque, en fait, on arrive facilement à la décomposition intégrale en acide arsénieux et hydrogène sulfuré.

La seule application de cette propriété se trouve, je crois, dans une méthode imaginée par MM. Clermont et Frommel pour la séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain, (*Comptes Rendus*, n° 13, avril 1878). Le mélange des trois sulfures doit être lavé avec le plus grand soin, les moindres traces d'acide chlorhydrique pouvant occasionner des pertes d'arsenic par volatilisation à l'état de chlorure; le mélange est alors chassé dans une fiole, additionné d'eau, et soumis à une ébullition prolongée. La dissolution du sulfure d'arsenic est fortement aidée, si l'on fait passer un courant d'air à travers le liquide bouillant.

A moins que la quantité d'arsenic n'excède deux décigrammes, la dissociation du sulfure est complète, lorsqu'on a chassé par ébullition 5 à 600 cc. d'eau. En filtrant le reste, la totalité de l'arsenic se retrouve à l'état d'acide arsénieux dans la liqueur.

Avant d'adopter aucune méthode basée sur cette réaction, l'expérience suivante a été faite au laboratoire métallurgique de Mason College, sous la direction de M. T. Turner.

Deux analyses séparées d'une même feuille de cuivre ont été faites par le procédé au chlorure ferrique. Le sulfure d'arsenic a été lavé avec soin, traité par le sulfure de carbone, et pesé. Les résultats ont été :

(I) 0,707 % (II) 0,719 %

soit, 0,713 en moyenne, la différence des pesées (0,012 gr.) correspondant à une variation de 1,6 %.

Pour s'assurer que la totalité de l'arsenic passe à la distillation par ce procédé, une solution d'acide arsénieux fut préparée avec le plus grand soin, et des quantités variables de cette solution furent ajoutées dans l'appareil distillatoire avec un poids de cuivre électrolytique égal à celui que l'on emploie d'habitude. Voici les résultats :

	ARSENIC INTRODUIT	TROUVÉ	EXCÈS
	milligrammes	milligrammes	milligrammes
1	9.048	9.75	0.7
2	22.62	25.42	2.8
3	46.79	47.98	1.19

Ces résultats peuvent être considérés comme très satisfaisants, si l'on remarque que les quantités employées étaient très faibles, et si l'on tient compte des causes d'erreurs, dues à

l'emploi de filtres tarés. Il est à noter que, dans chaque cas, on a trouvé un excès d'arsenic ; cela tient très probablement aux traces de ce métalloïde que contient le cuivre électrolytique, traces qu'il est imposible de doser.

L'essai de la méthode par ébullition a été fait de la manière suivante.

On a préparé une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Des quantités variables de cette solution ont été traitées par l'acide sulfhydrique. Les précipités, après lavage, ont été dissous par ébullition avec de l'eau distillée. Après décoloration, les liqueurs ont été titrées à l'iode. Les résultats sont les suivants :

ARSENIC INTRODUIT	TROUVÉ	DIFFÉRENCE
milligrammes	milligrammes	milligrammes
3.74	3 78	0.04 (excès)
7.48	7.36	0.12 (perte)
18.41	18.57	0.23 (perte)

Ces chiffres sont concluants.

Finalement, le cuivre arsenical qui avait donné 0,713 °/₀ d'arsenic par distillation et pesée du sulfure, a été de nouveau analysé, en décomposant par l'eau le sulfure, et en titrant la solution à l'iode. Deux essais différents ont donné comme résultats.

$$\left.\begin{matrix} 0.683 \\ 0.675 \end{matrix}\right\} \text{moyenne} = 0.679$$

On voit que, dans ce cas, la méthode à l'iode donne un résultat un peu plus faible. Il ne faudrait pas en conclure que cette méthode est défectueuse, d'autant plus que pour tous les cuivres impurs, la dissolution du sulfure d'arsenic par l'eau bouillante laisse toujours un résidu brunâtre qui, dans la méthode ordinaire, est pesé comme sulfure d'arsenic. Or, l'analyse de ce résidu montre qu'il contient de l'antimoine.

En résumé, les résultats obtenus jusqu'ici ne permettent pas de recommander d'une façon spéciale la modification de la méthode au chlorure ferrique, comme préférable à la méthode originale elle-même, si ce n'est toutefois par économie de temps. On comprendra néanmoins tout l'avantage qu'il peut y avoir à éviter l'emploi des filtres tarés, le lavage du sulfure d'arsenic, et son traitement par le sulfure de carbone.

Il est bon de noter que le sulfure d'arsenic fraîchement précipité se dissout beaucoup plus facilement qu'après une attente de plusieurs heures, et qu'il est absolument inutile de le laver, jusqu'à ce qu'il soit débarrassé de toute trace d'acide chlorhydrique. MM. Clermont et Frommel prétendent que les moindres traces de cet acide conduisent à une perte par volatilisation. Pour m'assurer du fait, je me suis servi de sulfure d'arsenic fraîchement précipité et non lavé. La substance, mélangée avec de l'eau, a été placée dans une fiole munie d'un réfrigerant, et soumise à l'ébullition pendant plusieurs heures. Le liquide recueilli ne contenait pas la moindre trace d'arsenic. Du reste, s'il tendait à se former du chlorure d'arsenic, celui-ci serait décomposé instantanément, en présence de l'eau en excès.

Sur les pertes en or et en argent dues aux essais de coupellation.

Par MM. W.-P. Mason et J.-W. Bowman.

(*The Journal of the American Chemical Society*, Mai 1894.)

Les chiffres suivants se passent de tout commentaire. Ils indiquent les pertes totales, c'est-à-dire les pertes dues à la fois à la volatilisation et aux causes mécaniques. Les fours employés étaient du type « Battersea, n° F », et les conditions dans lesquelles ont été faits les essais (température du moufle, tirage, etc.), sont celles que l'on adopte toujours dans les expériences exactes de ce genre.

Les résultats sont les suivants :

ARGENT		OR	
Perte par scorification..	0.55 °/°	Perte par scorification	0.574 °/₀
Perte par coupellation	1.99	Perte par coupellation	0.296
Perte totale	2.54 °/₀	Perte totale............. .	0.870 °/₀

TABLEAU I. — Pertes par scorification et coupellation.

ARGENT				OR			
POIDS avant scorification et coupellation	POIDS après scorification et coupellation	PERTE	PERTE °/o	POIDS avant scorification et coupellation	POIDS après scorification et coupellation	PERTE	PERTE °/o
466.850	453.200	13.63	2.92	357.750	351.982	5.768	1.61
480.052	469.575	10.477	2.18	388.525	382.565	5.960	1.53
455.000	434.365	20.635	4.53	353.782	346.234	7.548	2.10
471.375	456.475	14.9	3.16	384.365	382.033	2.332	0.60
436.165	425.780	10.385	2.38	348.034	346.325	1.709	0.49
458.275	448 818	9.457	2.06	383.833	381.875	1.958	0.51
427.580	418.533	9.057	2.11	348.125	346.435	1.690	0.48
652.350	641.520	10.83	1.66	478.120	471.920	6.2	1.29
354.200	344.520	9.68	2 75	348.235	346 250	1.985	0.57
346.320	340.500	5.82	1.68	473 720	471.225	2.495	0.52
614.920	600.565	14.355	2.33	348.05	346 465	1.585	0.45
342.300	333.075	9.225	2.69	356.425	352.435	3 99	1.11
602.365	592.200	10.165	1.68	348.265	345.535	2.73	0.78
334.875	327.140	7.735	2.30	354.235	352.525	1.71	0.48
594.000	581.465	12.535	2.11	347.335	345.800	1.535	0.44
328.840	317.830	11.11	3.37	354.325	352.075	2.25	0.63
567.620	555.365	12.255	2.15	347.600	344.135	3.465	0.90
219.450	210.765	8.685	3.95	353.875	350.925	2.95	0.83
557.165	543.165	14.000	2.51	221.635	219.25	2.385	1.07
643.320	628.175	15.155	2.35	352.725	319.02	3.705	1.05
Perte moyenne..............			2.54 °/o	Perte moyenne			0.87 °/o

TABLEAU II. — Pertes par coupellation.

ARGENT				OR			
POIDS avant coupellation	POIDS après coupellation	PERTE	PERTE °/o	POIDS avant coupellation	POIDS après coupellation	PERTE	PERTE °/o
210.765	206.360	4.405	2.09	338.030	335.025	3.005	0.888
543.165	535.645	7.52	1.38	340.020	348.200	0.820	0.234
206.360	200 325	6.035	2.92	335.025	334.365	0.660	0.197
535.645	523 330	12.315	2.29	348.200	346.900	1.30	0.373
200.325	196.720	3.905	1.79	334.365	333.120	1.245	0.372
523.330	514.765	8.565	1.63	346.900	345.7 0	1.11	0 319
196 720	191.733	4.987	2.53	332.575	331.725	0 85	0.255
314.765	503.950	10.815	2.10	345.790	344.150	1.64	0.474
191.735	187.820	3.013	2.03	331.725	330.600	1.125	0.338
434.180	424.925	9.255	2.13	344.965	344.265	0.70	0.202
187.820	184.525	3.295	1.80	330.600	329.900	0.70	0.211
424.925	419 975	4.05	0.95	334 6 0	343.960	0.69	0.206
184.525	180.560	3.965	2.14	329.900	329.130	0.77	0.233
419,975	410.430	9.545	2.27	220.635	220.200	0.435	0.197
410.430	403.365	7.075	1.72	329.130	328.860	0.27	0.082
403.305	394.550	8.815	2.18	220.200	219.835	0.365	0.165
Perte moyenne......			1.99 °/o	Perte moyenne			0.296 °/o

EXPLOSIFS

Fabrication de la poudre sans fumée.

Par **M. Oscar Guttmann.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mai 1894.)

L'intérêt très vif provoqué par l'apparition de la poudre sans fumée dans l'art militaire, ainsi que l'ignorance complète où se trouve le public de tout ce qui touche à la nature et à la préparation de cette substance, m'ont paru deux raisons suffisantes pour publier aujourd'hui les renseignements que j'ai pu recueillir sur cette question industrielle.

Tout le monde se souvient du bruit que firent, en 1888, les rapports de certains journaux, au sujet d'une invention due à un chimiste du gouvernement français : il s'agissait d'une poudre nouvelle, brûlant sans dégager de fumée. Quelques mois après, le gouvernement allemand était en possession d'une poudre analogue. On a su depuis que les premières expériences relatives à la découvérte des poudres sans fumée ont été faites, en 1884, par un Français, M. Vieille, attaché à l'Administration des Poudres et Salpêtres. En quoi consistait cette poudre au début de son apparition, nous ne saurions le dire exactement. Il est néanmoins probable qu'elle consistait en un mélange de collodion et d'acide picrique. Ce mélange, comme on le sait, est la base même de la *mélinite*. Il semble cependant avoir été abandonné après quelques essais, pour faire place à la nouvelle poudre sans fumée dont l'usage s'est répandu dans tous les pays.

En 1889, Alfred Nobel fit breveter la fabrication d'un nouveau produit auquel il donna le nom de *ballistite*, et qui n'est qu'une modification ingénieuse de sa gélatine détonante. Cette substance, ainsi que la poudre française dont nous venons de parler, constituent les deux types sur lesquels sont basées toutes les poudres sans fumée actuellement en usage.

A part le coton-poudre, qui est d'un emploi courant depuis plus de trente années, la première tentative qui ait été faite pour fabriquer une poudre ne donnant pas de fumée par combustion et qui, en même temps, ne fût pas composée des éléments traditionnels — soufre, salpêtre et charbon — remonte à Schultze. La poudre qu'il imagina fut employée pendant plus de vingt ans en Angleterre. Elle était constituée par un mélange de salpêtre (ou toute autre substance de même nature) et de nitrocellulose préparée par l'action de l'acide nitrique sur le bois.

Bien que la fabrication de cette poudre ait été portée à un grand degré de perfection pour les usages pyrotechniques courants (poudre de chasse, poudre d'artifices, etc.), son emploi n'a pu être introduit dans l'armée en raison des différences que présente toujours sa composition.

Un produit se rapprochant beaucoup plus de la poudre sans fumée actuelle et qui, à certains égards, a pu servir d'indicateur pour les nouveaux explosifs, est la poudre E. C,, inventée par M. Walter F. Reid, et brevetée en 1882 par MM. Reid et Johnson. D'une façon générale, M. Reid préparait des grains de nitrocellulose, en plaçant dans un baril de la nitrocellulose en poudre, en l'arrosant d'eau pure, et en faisant tourner le baril autour de son axe pendant un certain temps. Ce mouvement suffit à agglomérer la nitrocellulose en grains de dimensions variables. Ces grains étaient séchés, puis humectés avec un mélange d'éther et d'alcool, qui a la propriété de gélatiniser leur surface. Une petite addition d'aurine suffisait à donner aux grains une belle teinte orangée. Après dessiccation, les grains étaient agités sur un tamis, pour les séparer les uns des autres, car le traitement par l'éther alcoolisé a l'inconvénient de les souder entre eux plus ou moins fortement.

Un procédé analogue, imaginé par M. Max von Förster, consiste à découper en cubes une plaque de coton-poudre comprimé Les cubes ainsi obtenus sont plongés dans une solution d'éther acétique qui les recouvre d'une mince pellicule de collodion. Cette poudre n'a été utilisée que pour le remplissage des obus.

Plus récemment, MM. Judson et Borland ont préparé, sous le nom de poudre J B., une poudre sans fumée dont la recette est très analogue à celle de la poudre E C. La seule différence consiste dans l'emploi d'une solution de camphre dans la benzine. Après évaporation, les grains se trouvent recouverts d'une couche de camphre. Cette poudre n'a eu d'ailleurs qu'une vente très restreinte.

Il est regrettable que M. Reid n'ait pas poursuivi ses recherches, car il était très près d'arriver au résultat cherché. Les poudres actuelles, dites « poudres de fulmi-coton pur », diffèrent très peu des produits qu'il a préparés. Il est vrai qu'à cette époque, le besoin de ces poudres ne s'était pas encore fait sentir d'une façon absolue, puisque les armes et les projectiles alors en usage étaient fort peu appropriés à ce genre d'explosif, dont la force expansive est bien supérieure à celle des poudres noires ordinaires.

Il y a déjà plus de dix ans que le major Rubin et le professeur Hebler avaient préconisé, en Suisse, l'adoption d un fusil de petit calibre. C'est grâce aux expériences concluantes de ces deux inventeurs, que l'industrie s'est vue obligée de fabriquer de nouvelles poudres permettant d'utiliser le nouveau type d'arme à feu.

Je me souviens que dans les premiers mois de 1886, le professeur Hebler me montra une douille de cartouche qu'il désirait adopter pour son fusil de petit calibre, et il me demanda de lui fournir un peu de fulmi-coton, pensant que cette substance, introduite à l'état comprimé dans la cartouche, imprimerait une grande vitesse initiale au projectile de forme oblongue qu'il avait adopté. Je fis observer à M. Hebler que ce mode de chargement était impossible, en raison de la combustion presque instantanée du coton-poudre et de la chaleur excessive que dégage cette combustion. Mais j'offris de préparer un fragment de gélatine détonante, supposant que cette substance, qui brûle par couches successives, remplirait beaucoup mieux le but proposé. L'idée d'employer la gélatine détonante dans une arme à feu était tellement contraire aux principes en honneur à cette époque, que le projet n'eut pas de suites immédiates. Je constate simplement qu'il a fait son chemin.

Les poudres sans fumée actuellement en usage peuvent se diviser en trois classes :

1°. — Les poudres ne contenant que du fulmi-coton sous sa forme « soluble » aussi bien que sous sa forme « insoluble » ;

2°. — Les poudres dans lesquelles la nitrocellulose soluble ou insoluble se trouve mélangée à la nitroglycérine ;

3°.-- Les poudres qui, outre la nitrocellulose, contiennent certains dérivés nitrés de la série aromatique.

Il existe encore d'autres poudres, dans lesquelles la nitrocellulose se trouve mélangée à des substances oxydantes ; quelques-unes d'entre-elles ne sont même que des mélanges mécaniques de corps oxydants et de matières carbonées Mais aucun de ces produits n'a encore trouvé d'emploi régulier.

J'indiquerai brièvement la composition de quelques poudres sans fumée actuellement en usage.

En première place, viennent les poudres de nitrocellulose pure, dans lesquelles la nitrocellulose est simplement traitée par un dissolvant approprié, puis façonnée en flocons, ou en grains. Parmi ces produits, nous citerons les poudres françaises B , la poudre sans fumée allemande, la poudre Wetteren, la poudre Walsrode, la poudre Förster, etc. Pour les poudres françaises, la poudre Förster, et quelques autres, on emploie comme dissolvant un mélange d'alcool et d'éther ; pour la poudre allemande, on emploie l'acétone. La nitrocellulose employée est généralement du fulmi-coton ordinaire, bien que dans certains cas, on ait essayé la nitrocellulose de bois.

Parmi les poudres de nitrocellulose pure, on peut placer les poudres E C et J B. La poudre E C, vendue sous le nom de poudre N° 2, contient un peu de camphre ; on l'imbibe d'alcool éthéré, pour lui donner un grain plus dur.

La seconde classe comprend les poudres composées de nitroglycérine et de nitrocellulose. La première de toute, est la *ballistite* de M. Alfred Nobel. Elle consiste en un mélange à parties égales de nitroglycérine et de coton-poudre, avec addition de 1 à 2 °/₀ d'aniline, ou de diphénylamine. Cette poudre a été adoptée avec quelques modifications en Italie, en Autriche, et pour certaines pièces d'artillerie de l'armée allemande. En Italie, où on la façonne en corde, elle porte le nom de *filite*. A la même classe appartient la *cordite* adoptée par le gouvernement anglais. La *cordite* est composée de 58 parties de nitroglycérine, 37 parties de fulmi-coton, et 5 parties de vaseline. Ce mélange est dissous dans 19,2 parties d'acétone.

Curtis et André ont breveté un explosif composé de 44 parties de trinitrocellulose, 12 parties de dinitrocellulose, et 40 parties de nitroglycérine, avec addition de paraffine solide et de solution de shellac. Le mélange est préparé en grains au moyen d'éther et d'alcool. Cette poudre est vendue sous le nom *d'amberite*.

M. E. Leonard, de Manchester (Etats-Unis), prépare une poudre sans fumée avec 150 parties de nitroglycérine, 50 parties de fulmi-coton, 10 parties de lycopode, et 4 parties de cristaux d'urée, pulvérisés et dissous dans l'acétone.

La troisième classe (poudres contenant des dérivés nitrés de la série aromatique) comprend deux poudres principales :

1° L'*indurite* du professeur Charles Munroe, composée de nitrobenzine, et de nitrocellulose insoluble ;

2° La poudre Dupont, fabriquée par la *Dupont Powder Company* à Wilmington (Etats-Unis). Elle consiste également en un mélange de nitrocellulose et de nitrobenzine, granulé par un procédé spécial.

Enfin, il faudrait citer un grand nombre de poudres fabriquées par la *Smokeless Powder*

Company à Warwich, et qui sont vendues sous les noms de *rifleite* S S., S P., S K., S V ; et S B. Ces poudres ne sont pas brevetées, et leur composition est tenue secrète. Toutefois, d'après les renseignements que j'ai pu recueillir, je crois savoir que la *rifleite* est composée de nitrocellulose de bois dissoute dans l'acétone, et mélangée avec de la nitrobenzine et du salpêtre. Elle est granulée par un procédé analogue à celui que l'on emploie pour la poudre E. C.

Un des explosifs les plus remarquables appartenant à cette classe est celui que fabrique Hermann Guttler, à Reichenstein (Allemagne). On le prépare en dissolvant de la nitrocellulose de bois dans du dinitrotoluol fondu.

Parmi les explosifs qui ne peuvent être classés dans les trois catégories ci-dessus, nous citerons deux poudres sans fumée fabriquées par le gouvernement français pour la préparation des pièces d'artifice. L'une d'elles, la *poudre pyroxylée*, a la composition suivante :

Fulmi-coton soluble..... ...	28	parties.
Fulmi-coton insoluble......	37	—
Nitrate de baryum.........	29	—
Nitrate de potasse.........	6	—

Le dissolvant employé est l'éther.

Une poudre de découverte plus récente, et qui a pris la place de la poudre pyroxylée, est connue sous le nom de poudre J. et est due à l'invention de M. Bruneau. Elle renferme 88 parties de coton-poudre, et 17 parties de bichromate d'ammoniaque. La Compagnie Nobel (Autriche) a proposé également une poudre composée de 70 à 99 parties d'amidon nitré, et 30 à 31 parties de dinitrobenzine ; mais ce produit n'a pas encore été adopté.

Il faudrait également citer, dans le même ordre d'idées, la poudre de Kaliwoda von Falkenstein, celle de Kolf, et d'autres encore. Mais tous ces produits semblent avoir été proposés par des personnes peu au courant des qualités que l'on doit exiger d'une poudre de guerre. Il est donc inutile d'insister sur leur description.

Une des conditions les plus importantes dans la préparation des poudres sans fumée, est le choix des matières premières. Je n'ai pas l'intention d'ailleurs d'émettre une opinion sur la valeur relative des différents explosifs actuellement en usage, ni même de leurs constituants. En général, c'est la nitrocellulose qui forme la base de tous ces produits et, parmi les différentes variétés de nitrocellulose, c'est au fulmi-coton que l'on a donné la préférence. Outre la nitrocellulose, il existe bien un certain nombre de composés nitrés doués de propriétés explosives remarquables, et dont la combustion ne dégage pas trace de fumée. Mais la nitrocellulose présente un avantage spécial, peut-être unique : elle peut être dissoute avec la plus grande facilité. Or, il est toujours plus facile de mélanger intimement des substances à l'état dissous, qu'à l'état solide ou pulvérulent. Enfin, lorsque le dissolvant est évaporé, la nitrocellulose qui reste peut être façonnée en grains, cubes, etc, par des moyens mécaniques, sans le moindre danger.

Le bois employé à la fabrication de la nitrocellulose (procédé Schultze), était débité autrefois en plaques minces de forme carrée. Dans les poudres sans fumée actuelles, on s'est servi de pulpe de bois obtenue, soit par le procédé au bisulfite, soit par le procédé à la soude. Cette pulpe est identique à celle que l'on emploie dans la fabrication du papier. On la livre non pas à l'état de pulpe, mais en feuilles minces, peu poreuses, à aspect plutôt glacé, et qu'il faudrait réduire de nouveau à l'état de pulpe, si on voulait la nitrer. Une forme beaucoup plus convenable est celle adoptée par l'usine de Waldhof ; les produits livrés par cette usine ont d'ailleurs l'avantage d'être composés exclusivement de cellulose très pure. La cellulose de Waldhof ressemble à du papier-toile, avec cette différence que le tissu en est très lâche, analogue à celui de la gaze. Elle est très poreuse, et peut être mise aisément en charpie à la main ; la nitration en est donc très facile. Si la cellulose de bois n'a pas encore été adoptée par toutes les manufactures d'explosifs, c'est qu'elle semble donner une poudre beaucoup moins dure que le fulmi-coton.

Je ne crois pas nécessaire d'insister longuement sur les dénominations de « fulmi-coton soluble », et « fulmi-coton insoluble ». On sait que la première s'applique généralement à la nitrocellulose soluble dans l'alcool éthéré, bien que la composition de cette nitrocellulose ne soit pas toujours la même. La nitrocellulose soluble contient jusqu'à 12,78 °/₀ d'azote. Quant à la proportion d'azote dans la nitrocellulose insoluble, elle varie de 12,78 à 14, 14°/₀. Il ne s'ensuit pas que la nitrocellulose soluble doive forcément contenir une certaine proportion de nitrocellulose insoluble ou hexanitrocellulose. Elle peut consister en un mélange des diverses espèces de nitrocelluloses solubles, depuis la mono jusqu'à la penta-nitrocellulose, mais elle doit être soluble en totalité dans l'alcool éthéré.

La nitrocellulose doit également remplir certaines conditions, qui dépendent du genre de poudre que l'on cherche à fabriquer. Ainsi, par exemple, certaines poudres seront préparées avec une nitrocellulose peu azotée, tandis que, pour d'autres poudres, on emploiera des nitro-

celluloses aussi nitrées que possible, tout en restant parfaitement solubles. A propos de ces poudres formées exclusivement des dérivés les plus nitrés de la cellulose, il est bon de rappeler que jusqu'ici, il a été impossible de préparer une nitrocellulose contenant 14,14 °/₀ d'azote, c'est-à-dire correspondant exactement à la formule de l'hexanitrocellulose. En général, le fulmi-coton, qui est la forme la plus commune de l'hexanitrocellulose, contient jusqu'à 12 °/₀ de coton-poudre soluble. J'ai cependant réussi à préparer en grand des fulmi-cotons ne donnant que 2 °/₀ de nitrocellulose soluble. Lorsqu'on emploie l'hexanitrocellulose, il est donc nécessaire de régler avec soin la proportion de nitrocellulose soluble, soit par des mélanges, soit par des procédés spéciaux de fabrication.

MM. Nobel et Macnab ont récemment montré que la nitrocellulose insoluble, portée à une température très inférieure au point de solidification du mercure, devient soluble dans l'alcool éthéré ; mais ce sont là des conditions qui ne peuvent être réalisées qu'exceptionnellement.

Le professeur Odling a également montré qu'en préparant des mélanges spéciaux d'acide nitrique et d'acide sulfurique, il est parfaitement possible de fabriquer deux fulmi-cotons contenant sensiblement la même proportion d'azote, mais dont l'un est soluble dans l'alcool éthéré, tandis que l'autre ne l'est pas. Si cette particularité est intéressante à noter, c'est uniquement pour montrer aux fabricants, qu'ils doivent éviter autant que possible les mélanges d'acides qui fournissent de pareils résultats. Ce que l'on cherche en général, c'est obtenir une nitrocellulose contenant une proportion définie d'azote, et une proportion convenable de produit soluble, ou de produit insoluble.

La plupart des poudres de guerre sont formées d'hexanitrocellulose, que l'on dissout dans l'éther acétique ou l'acétone. Pour les poudres de chasse, dont la combustion doit être moins vive, on emploie plutôt la nitrocellulose soluble. Le dissolvant employé est un mélange d'alcool et d'éther.

Nous n'avons que peu de chose à dire de la nitroglycérine employée dans la fabrication des poudres sans fumée. Cette substance se prépare aujourd'hui sans difficulté à l'état très stable. Il est clair d'ailleurs que cette fabrication exige des précautions beaucoup plus nombreuses qu'on ne semble le croire en général, et qu'elle ne peut être pratiquée avantageusement que dans des usines travaillant d'après de vrais principes scientifiques.

Un point important et qui détermine la composition finale de la poudre, est la nature du dissolvant employé. Bien que ce dissolvant soit destiné à être évaporé en totalité, il en reste toujours quelques traces dans le produit final. En tous cas, les impuretés contenues dans le dissolvant restent dans la poudre, et peuvent altérer ses propriétés. La nature du dissolvant a en outre une influence capitale sur la structure et l'aspect de la pâte ; elle peut donc modifier la densité, la surface des grains, et finalement le mode de combustion de la poudre.

On sait que l'éther, en absorbant l'humidité, devient acide avec le temps. Après évaporation du dissolvant, il se peut que la poudre ne donne aucune réaction acide. Néanmoins, si l'on ne prend pas des précautions spéciales, sa combustion peut être, dans certains cas, défectueuse.

L'acétone est un dissolvant relativement nouveau, et sa fabrication industrielle est encore peu développée. Pour être employée dans la fabrication des poudres sans fumée, elle doit posséder quelques propriétés spéciales. Une bonne acétone doit être parfaitement limpide, et se mélanger à l'eau distillée en toutes proportions, sans donner le moindre trouble. Son acidité ne doit pas dépasser 0,005 °/₀, et elle ne doit pas contenir plus de 0,1 °/₀ d'aldéhyde. A l'essai iodométrique de Kraimer (transformation en iodoforme par un excès de solution d'iode en présence de soude caustique), elle doit donner au moins 98 °/₀ d'acétone pure, et lorsqu'on la traite par une solution de permanganate à 0,1 °/₀, elle doit conserver sa coloration pendant plus de deux minutes.

Je me suis procuré un échantillon d'acétone, telle qu'elle est employée dans la fabrication des poudres de guerre. Sa densité est 0,7965, et la proportion de ce produit qui passe à la distillation entre 36°,2 et 36°,4 atteint 98 °/₀. Traitée par le permanganate, elle conserve sa coloration pendant neuf minutes. Son acidité est 0,00225 °/₀. On a essayé de mélanger l'acétone à de l'alcool, de façon à obtenir une poudre brûlant un peu moins vite ; mais ce résultat peut également être obtenu par d'autres moyens.

La nitrocellulose est séchée à une température qui ne doit pas dépasser 40°C. Cette opération est généralement conduite dans des chambres de séchage spécialement construites à cet effet, et dont j'ai déjà donné la description dans un précédent Mémoire. Si je fais allusion à cette publication, c'est uniquement à cause d'un procédé particulier qui était déjà appliqué en Autriche avant 1891, mais qui n'a été breveté en Angleterre qu'en 1892. Ce procédé, que l'on appelle *alcoolisation* de la nitrocellulose, consiste à additionner d'alcool concentré la nitrocellulose humide. L'alcool se trouve être ainsi dilué ; il reste ensuite à l'évaporer. Comme les points d'ébullition de l'alcool pur et de l'alcool modérément dilué sont sensiblement les

mêmes, et que, d'autre part, ils sont tous deux bien inférieurs à celui de l'eau, on voit que ce procédé permet, mieux que tout autre, d'éliminer rapidement l'humidité totale. Pour utiliser l'alcool d'une façon plus complète, on peut, comme cela se fait en France, soumettre la nitrocellulose à un traitement méthodique, c'est-à-dire la traiter d'abord par de l'alcool faible provenant d'une opération antérieure, puis, après évaporation, par de l'alcool plus fort qui se trouve ainsi en contact avec une substance déjà moins humide. En prolongeant trois ou quatre fois la même opération, et en employant chaque fois de l'alcool plus concentré, on réalise une grande économie sur les matières premières.

En France, on se servait autrefois de cuvettes en ébonite dans lesquelles le fulmi-coton était étalé en couches minces, puis arrosé avec le dissolvant. Les cuvettes étaient alors recouvertes de plaques de verre, et abandonnées au repos jusqu'à ce que la dissolution fût complète; après quoi on chassait l'éther au moyen d'un courant d'air chauffé à 55° C. La vapeur d'éther traversait un jeu de condenseurs permettant de récupérer le dissolvant.

La plupart des poudres sans fumée sont préparées par des procédés extrêmement simples. La dissolution de la nitrocellulose est effectuée dans une sorte de pétrin analogue à celui qu'emploient les boulangers, et qui a été usité également dans la fabrication de la gélatine tonnante. Actuellement, c'est l'appareil de Werner et Pfeiderer qui est le plus répandu. Il se compose d'une auge formée de deux demi-cylindres accolés, et surmontés d'une caisse rectangulaire. La section perpendiculaire aux axes des cylindres présente donc vaguement la forme d'un W. Dans chacun de ces cylindres tourne un arbre horizontal muni d'une palette hélicoïdale. Les palettes tournent en sens contraire, et l'une d'elles tourne à peu près deux fois plus vite que l'autre. Ce réglage a pour conséquence de soumettre, à chaque révolution, une nouvelle portion de la pâte au brassage.

En général, dès que le dissolvant est introduit, le mélange cesse d'être explosible. Il ne peut être que combustible, et c'est pour cette raison que les appareils mélangeurs sont toujours construits en fer.

Le fulmi-coton étant doué d'un pouvoir absorbant considérable, doit être mélangé avec son propre poids de dissolvant. Toutefois, cette proportion peut varier avec la durée que l'on veut donner à l'opération du malaxage. Quoi qu'il en soit, il est toujours possible d'opérer avec une faible quantité de dissolvant, pourvu que le malaxage soit prolongé suffisamment. Est-il préférable d'employer le minimum de dissolvant, ou de travailler la pâte pendant le minimum de temps possible ? C'est là une question qui ne peut être tranchée que par des considérations économiques, puisque jusqu'ici on ne possède aucun moyen de récupérer avantageusement le liquide évaporé.

Lorsque la pâte sort de la machine, après avoir été travaillée pendant 3 à 10 heures, suivant les cas, elle est d'apparence translucide. et parfaitement uniforme. Sa consistance est identique à celle d'un caoutchouc très mou. Il reste à lui faire subir divers traitements, qui varient suivant la forme sous laquelle la poudre finale doit être livrée.

Quelques poudres de fulmi-coton pur — celle de Walsrode, par exemple — sont façonnées en grains, en immergeant la pâte dans l'eau chaude, et en insufflant de la vapeur à travers le bain. Grâce à ce traitement, la pâte se morcelle peu à peu, et se prend en petites masses granulées. D'autres poudres sont façonnées en cordons de longueurs diverses, par simple passage à travers des plaques perforées. Telle est la *cordite*, dont nous reparlerons plus loin. Mais, en général, toutes les poudres de guerre sont façonnées en plaques ou en feuilles minces, par laminage entre deux rouleaux chauffés à la vapeur. Cette opération a donc pour avantage de sécher en même temps la poudre, et de la débarrasser de toute trace de dissolvant. L'appareil le plus simple consiste en une paire de cylindres creux en fonte dure ou en acier, parfaitement polis. Le cylindre inférieur tourne autour d'un axe fixe, tandis que le second peut être élevé ou abaissé, au moyen d'un système à vis commandé par un volant que l'on manœuvre à la main. Deux râcles sont disposées le long des cylindres, pour empêcher la feuille de se replier sur elle-même.

La température des cylindres dépend du point d'ébullition du dissolvant employé ; mais, en général, elle ne dépasse pas 60° C. Ce genre d'opération a l'avantage d'achever le mélange et la dissolution de toutes les particules de nitro-cellulose qui auraient pu échapper à l'action du dissolvant pendant le pétrissage.

Pendant le laminage de la poudre, on peut entendre, à certains moments, de faibles détonations que l'on attribue parfois à l'éclatement des bulles d'air emprisonnées dans la pâte, mais qui, en réalité, proviennent de petites explosions partielles dues à la chaleur, au frottement, à la compression, etc... Ces explosions n'ont aucune importance, et ne présentent pas le moindre danger.

Lorsque la pâte a été réduite à l'état de feuille mince, il reste à la débiter en petits fragments de dimensions et de formes fixes.

La machine que l'on emploie à cet usage se compose de deux arbres cylindriques parallèles, tournant en sens inverse l'un de l'autre. Chacun de ces arbres porte une série de couteaux circulaires en acier, disposés à une distance fixe les uns des autres ; cette distance peut d'ailleurs être réglée à volonté, au moyen de rondelles que l'on intercale en nombre égal entre deux couteaux consécutifs. La position des deux arbres est réglée de telle façon, que les couteaux se faisant vis-à-vis se recouvrent légèrement. En plaçant donc une feuille de poudre entre les deux arbres de la machine, cette feuille est saisie par les couteaux circulaires qui la débitent en bandes de largeur variable, suivant leur écartement. Une raclette disposée à la sortie oblige ces bandes à glisser le long d'un plan incliné, terminé par une arête tranchante. Parallèlement à cette arête tourne un troisième arbre muni de couteaux droits qui, à chaque révolution, viennent appuyer contre l'arête fixe. A chaque couteau circulaire correspondent, soit deux couteaux droits disposés à 180° l'un de l'autre, soit quatre couteaux disposés à 90°. Ces couteaux débitent le ruban de poudre en petits rectangles, dont la longueur dépend essentiellement de la vitesse de rotation, qui est réglée par des engrenages variables. Dans les premiers temps, on se servait de couteaux à pointe recourbée ; mais cette disposition a l'inconvénient de déterminer parfois des chocs dangereux. Aujourd'hui, on se sert de couteaux ordinaires, analogues à ceux que l'on emploie pour le découpage du bristol dans la fabrication des cartes à jouer.

S'il s'agit de préparer la poudre en petits cubes, on commence par souder ensemble un certain nombre de feuilles minces. On pourrait, il est vrai, faire immédiatement usage d'une feuille assez épaisse ; mais cette feuille aurait l'inconvénient de retenir, en même temps que des bulles d'air, une trop forte proportion de dissolvant. Enfin, le mélange ne serait pas encore assez parfait. Pour toutes ces raisons, il est donc préférable de préparer d'abord un certain nombre de feuilles minces, comme je viens de l'indiquer, puis de placer ces feuilles les unes sur les autres, et les faire passer entre deux rouleaux compresseurs. Il reste alors à déterminer la distance des couteaux circulaires, et la vitesse de l'arbre qui porte les couteaux droits, pour obtenir de petites masses cubiques assez régulières. Ces cubes sont parfaitement translucides et, si on les coupe normalement à la surface, il est impossible de voir la façon dont ils ont été préparés. Si, au contraire, on entaille un des angles, on voit très nettement les lignes de division.

Après les opérations du laminage et du découpage, la poudre contient encore une petite quantité de dissolvant qui, en raison de la dureté et de l'homogénéité de la pâte, ne s'évapore que difficilement. On l'abandonne alors dans des séchoirs spéciaux, parfois pendant plus d'une semaine, à moins qu'on ne cherche au contraire à laisser dans la poudre une petite proportion du dissolvant qui a servi à sa préparation.

Dans quelques cas, assez rares d'ailleurs, on a trouvé avantageux de préparer la poudre en petites rondelles. Il suffit, pour cela, de comprimer la pâte à travers une plaque percée de trous circulaires. Derrière cette plaque, se meut un couteau en acier qui débite le cylindre de pâte en rondelles dont la hauteur dépend de la vitesse relative des deux appareils.

Passons à la *ballistite* de Nobel. Nous avons vu qu'elle se compose de nitroglycérine et de coton-poudre soluble. Au début, on avait imaginé de mettre la nitroglycérine en contact avec du fulmi-coton dans un récipient vide d'air, puis d'éliminer à la presse l'excès de nitroglycérine, et de chauffer le mélange solide, de façon à dissoudre le coton-poudre.

Plus tard, MM. Lundholm et Sayers ont breveté un procédé permettant d'effectuer par des moyens beaucoup plus simples la dissolution du fulmi-coton dans la nitroglycérine. Leur procédé est basé sur ce fait assez curieux : bien que le fulmi-coton, renfermant une petite quantité d'eau, ne soit soluble que difficilement dans la nitroglycérine, le même fulmi-coton devient facilement soluble, lorsqu'on le maintient en suspension dans la nitroglycerine, en présence d'une grande quantité d'eau. Il suffit donc de placer la nitroglycérine et le coton-poudre dans un réservoir contenant de l'eau chaude, et d'agiter le mélange, soit au moyen d'air comprimé, soit au moyen de vapeur. Cette méthode permet une incorporation très rapide de la nitroglycérine, mais elle n'est pas la seule. On peut encore abandonner le mélange à la température de 60° C. en ayant soin d'agiter de temps en temps. Lorsque la gélatinisation est complète, on passe le mélange au filtre-presse, de façon à éliminer la majeure partie de l'eau, puis on lamine la partie solide en feuilles minces, que l'on découpe ensuite à la manière ordinaire. En Italie, la *filite* est obtenue en façonnant cette même pâtée en cordes.

Comme la nitroglycérine employée seule et dans les conditions ordinaires ne peut dissoudre les dérivés extra-nitrés de la cellulose, c'est le fulmi-coton ordinaire que l'on emploie dans la préparation de la *ballistite*. Sir Frédérick Abel et le professeur James Dewar ont réussi à obtenir une combinaison parfaite de nitroglycérine et de coton-poudre, en soumettant le mélange de ces substances à l'action d'un dissolvant qui leur est commun. En évaporant ce dissolvant, on pourrait croire que les deux substances se séparent, puisqu'elles sont insolubles l'une dans

l'autre. Or il n'en est rien, et la pâte que l'on obtient présente bien l'apparence d'une véritable dissolution de coton-poudre dans la nitroglycérine. En fait, comme l'ont montré les auteurs, ce n'est pas une dissolution au sens propre du mot, mais un mélange absolument parfait.

Dans la fabrication de la *cordite*, le mélange de coton-poudre et de nitroglycérine est dissous dans l'acétone. L'opération est conduite dans un malaxeur analogue à ceux que nous avons déjà décrits. Les matières premières y sont pétries pendant 3 heures et demie environ. Au bout de ce temps, la pâte est parfaitement homogène. On ajoute alors une petite quantité de vaseline, et on prolonge encore le malaxage pendant 3 heures et demie. A ce moment, la combinaison peut être considérée comme parfaite. Pendant toute la durée du malaxage, il faut éviter avec soin la déperdition du dissolvant par évaporation. Dans ce but, l'appareil est muni d'une double enveloppe à circulation d'eau froide. La pâte ainsi obtenue est préparée en fils ou en cordes. Le fil qui sort de la presse est dévidé, comme du coton, sur des bobines que l'on dévide à leur tour, en nombre plus ou moins grand, sur un tambour. Enfin, on réunit de la même manière plusieurs tambours sur un grand, de façon à obtenir un mélange parfait de toutes les parties de la pâte. La corde est alors amenée à une machine, où l'encartouchage se fait automatiquement. Pour la *cordite* de diamètre supérieur, le cylindre de poudre est coupé, à sa sortie de la presse, en fragments de trente centimètres environ.

Dans le cas de l'*amberite*, la fabrication est quelque peu différente. On commence par préparer des grains de nitrocellulose par un procédé vraisemblablement analogue à celui que l'on emploie dans la fabrication de la poudre E. C. Ces grains sont ensuite traités par un dissolvant qui n'agit que sur la nitrocellulose soluble, par exemple un mélange d'éther sulfurique et d'alcool. Dans ces conditions, il se forme à l'intérieur même de la masse de fulmi-coton insoluble, une sorte de ciment qui soude les grains entre eux, tout en laissant le coton-poudre inaltéré. Il y a donc non seulement durcissage de la surface, comme dans le cas de la poudre E. C., mais encore formation d'une sorte de congloméré. Cette opération a pour résultat de diminuer dans d'assez fortes proportions la rapidité de combustion de la poudre. Pour arriver à la proportion voulue de nitrocellulose soluble et insoluble, on se sert du coton-poudre ordinaire du commerce, qui contient environ 12 °/₀ de la variété soluble, et on lui incorpore une quantité calculée de ce même fulmi-coton soluble.

Dans le cas de la poudre Leonard, les matières premières sont simplement mélangées avec de l'acétone, puis abandonnées au repos pendant 12 heures dans des récipients hermétiquement clos ; après quoi, le dissolvant est évaporé, et la masse préparée en grains à la manière ordinaire.

Pour la préparation de l'*indurite*, le professeur C. E. Munroe propose d'employer du fulmi-coton très pur, que l'on obtient en traitant le fulmi-coton ordinaire dans un appareil à épuisement, où il est soumis à l'action de l'alcool méthylique, jusqu'à ce que la nitrocellulose soluble ait été éliminée en totalité. Il ne reste que l'hexanitrocellulose, que l'on dissout dans la nitrobenzine. La masse est alors laminée en feuilles minces, et découpée en grains. Ces grains sont généralement assez mous. On les durcit extérieurement, en les soumettant à l'action de l'eau chaude et de la vapeur. Cette opération constitue ce que le professeur Munroe appelle l'*induration* des grains. La nitrobenzine étant assez volatile, même aux températures assez basses, tout ce qui se passe dans cette *induration* n'est, pour moi, qu'une évaporation partielle de la nitrobenzine à la surface des grains, en sorte que le fulmi-coton reste à nu et, par conséquent, plus dur.

La poudre Dupont, qui est encore une combinaison de nitrobenzine et de nitrocellulose, se prépare d'après un procédé analogue à celui de Lundholm et Sayers. La seule différence consiste dans un appareil malaxeur de forme spéciale, muni de palettes rotatives. Le mélange est d'abord mis en pâte, puis, en prolongeant le malaxage, il se sépare en grains. Par introduction de vapeur dans l'appareil, les grains qui étaient mous au début deviennent durs et consistants. Lorsque les grains sont définitivement formés, on les place dans un tambour rotatif où l'on injecte à la fois de l'eau et de la vapeur. Cette opération a pour but de les arrondir, et d'éliminer l'excès de dissolvant

La *poudre pyroxylée* française se prépare par un procédé un peu plus compliqué. Les matières premières sont d'abord mélangées à la main, puis additionnées de 45 °/₀ d'eau, et brassées pendant 45 minutes dans un malaxeur de construction spéciale. La pâte ainsi préparée est passée au tamis (largeur des mailles = 2 millimètres 1/2), puis séchée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus que 1 °/₀ d'eau environ, et finalement additionnée de 65 °/₀ d'éther. On obtient ainsi une sorte de mastic que l'on comprime à travers une plaque de zinc perforée ; le diamètre des trous est d'environ 1 millimètre 1/2. Cette opération fournit un mélange de grains et de poussière fine, que l'on agite pendant 45 minutes dans un tambour rotatif en bois. On ajoute alors 50 °/₀ d'eau et l'on sèche le mélange. Les grains sont triés.

Ceux dont le diamètre varie entre 1 m/m et 1,6 m/m sont humectés avec 15 °/₀ d'éther, et polis par agitation dans un tambour en cuivre. La poudre est alors passée à travers un tamis (largeur des mailles = 2 millimètres 1/2) et les grains de 1 m/m à 1,6 m/m sont de nouveau mis de côté. Le résidu est traité comme précédemment, de façon à obtenir des grains de dimension convenable. La poudre finale se compose d'une partie de grains provenant de la première opération, et de deux parties de grains provenant du traitement des résidus. La poudre J. est probablement préparée d'une manière analogue.

Les propriétés de la poudre sans fumée varient beaucoup suivant la composition, le mode de préparation, et aussi suivant le but auquel elle est destinée. Pour les canons de fort calibre, on cherche à préparer une poudre brûlant très lentement, de manière que la force d'expansion soit graduellement développée, et que l'énergie mécanique à laquelle est soumis le projectile atteigne précisément son maximum, au moment où le projectile quitte la pièce. Pour les poudres de chasse, au contraire, il est plus avantageux d'avoir une combustion rapide, de façon à obtenir à la fois une grande force de pénétration, et un éparpillement modéré des grains de plomb. La combustion de la poudre doit développer une pression minimum, et imprimer au projectile une vitesse initiale maximum.

Pour les armes de guerre, il est également désirable que le travail fourni par la combustion de l'unité de poids de poudre soit aussi grand que possible. Cette propriété a le double avantage de faciliter l'emploi des armes de petit calibre, et de permettre d'augmenter le nombre des cartouches que chaque homme porte avec lui.

La transformation d'un modèle de fusil de guerre n'est qu'une question de décret ministériel accompagné d'un appel aux fonds publics. Il n'en va plus de même avec les armes de luxe qui sont entre les mains de tout le monde ; aussi le chasseur préfère-t-il qu'on lui livre une poudre qu'il pourra utiliser concurremment avec la poudre noire ordinaire dans le même modèle de cartouche. Pour une arme du calibre 12,5 millimètres, la charge en poudre noire (Curtis et Harvey n° 6) s'élève en moyenne à 9 grammes environ, tandis que la charge équivalente de poudre sans fumée n'est que de 3 grammes. Il est donc facile de voir qu'avec la poudre sans fumée, une bonne partie de la cartouche restera vide, bien que la densité volumétrique de cette poudre soit inférieure à celle de la poudre noire. Pour les armes de chasse il sera donc toujours avantageux d'employer une poudre sans fumée de densité aussi faible que possible, de façon à pouvoir remplir plus complètement l'étui de la cartouche.

Ce dernier point m'amène à parler d'une question assez importante, et qui n'a pas été sans causer de sérieux désagréments dans toutes les directions d'artillerie : il s'agit du chargement des cartouches. Avec la poudre noire, une légère augmentation de la charge a une importance beaucoup moindre qu'avec la poudre sans fumée. Pour cette dernière, la pression augmente avec la charge dans des proportions telles qu'on ne peut dépasser plus d'une fois et demie la charge normale sans crainte de faire éclater l'arme. Un procédé défectueux pour mesurer la charge de poudre consiste à la verser, au moyen d'un entonnoir, dans un récipient gradué. La plupart des poudres sans fumée étant livrées sous forme de petites feuilles plates, les divers fragments se disposent les uns par rapport aux autres d'une façon absolument irrégulière, en sorte que, pour un même volume, les variations de poids peuvent atteindre jusqu'à 10 °/₀.

La plupart des poudres sans fumée ne dégagent, par combustion, que de la vapeur d'eau et des gaz incolores. La seule différence consiste dans la constitution de ces gaz. Pour quelques poudres, on observe un dégagement d'acide nitreux libre, tandis que pour d'autres, la combustion est absolument parfaite.

La question de la chaleur développée et du résidu laissé par la combustion, est d'une importance capitale. Certaines poudres ne laissent qu'un résidu imperceptible, lequel est d'ailleurs chassé automatiquement par le coup suivant.

Une bonne poudre ne doit pas être sensible aux variations de température, ni s'altérer à l'air humide. Il est également avantageux d'avoir un produit ne détonant pas au choc, et ne faisant pas explosion « en masse » dans les voitures de munitions.

De tout ce qui précède, il résulte clairement que la fabrication d'une bonne poudre sans fumée exige beaucoup d'expérience et de soin. Si parfaite que soit, au point de vue théorique, la formule d'un explosif, il est rare qu'il remplisse exactement les nombreuses conditions auxquelles son emploi est subordonné.

Actuellement, on emploie la poudre sans fumée sous forme de feuilles, de grains, de cubes, ou de cordes. La dimensions des grains est assez variable. En moyenne, un gramme de poudre granulée contient de deux à trois mille grains. Les feuilles employées pour la poudre de guerre sont de petits carrés de 1,5 m/m de côté et 0,3 m/m d'épaisseur. La vitesse de combustion est d'autant plus grande, que la feuille est plus mince. Pour la poudre à canon, les feuilles ont 3 m/m de côté et au moins 0,7 m/m d'épaisseur. On emploie également des cubes de 2, 5, 10 et 15 m/m de côté.

La *cordite* et la *filite* présentent également des diamètres variables. Celle que l'on emploie pour le fusil de guerre a 1 millimètre d'épaisseur, et son diamètre augmente avec le calibre des diverses armes.

La coloration de la poudre sans fumée est due généralement à l'action du dissolvant que l'on emploie dans sa préparation. Le plus souvent, la poudre présente une teinte gris sale ou jaunâtre ; avec les poudres à la nitroglycérine, la teinte varie du brun clair au brun foncé. Assez fréquemment, les grains de poudre sont polis à la mine de plomb, de façon à remplir tous les petits interstices, et à rendre la surface parfaitement polie. La teinte varie alors du gris d'argent au noir foncé.

L'absorption d'humidité par une bonne poudre sans fumée est toujours extrêmement faible ; cette humidité peut être d'ailleurs chassée de nouveau très aisément. En exposant de la *ballistite* dans une soucoupe découverte à l'action de l'air atmosphérique, on a reconnu qu'au bout d'une année entière, elle contenait moins d'humidité qu'auparavant.

La densité volumétrique des poudres sans fumée varie de 0,55 à 0,40 Le poids spécifique absolu est voisin de 1,60 pour la plupart d'entre elles.

En Angleterre, comme dans beaucoup d'autres pays, les poudres sans fumée sont essayées pour leur résistance à la chaleur. Cet essai est de tous points comparable à celui du coton-poudre.

Les expériences de Sir Andrew Noble, faites au moyen d'une pièce de 12 centimètres, ont montré que les vitesses initiales fournies au projectile sont de 645 mètres par seconde pour la *ballistite* et pour la *cordite*, et de 550 mètres seulement pour la poudre du fusil de guerre.

En général, les poudres sans fumée ne sont pas explosives, au sens ordinaire de ce mot. Elles brûlent avec quelque difficulté et elles sont insensibles au choc. Elles nécessitent donc pour s'enflammer l'emploi de capsules ou de détonateurs assez puissants et dégageant beaucoup de chaleur. Leur combustion donne naissance à des gaz permanents formés, en majeure partie, d'acide carbonique et de vapeur d'eau, mais contenant parfois aussi une petite proportion d'oxydes d'azote, qui donnent à la fumée une teinte jaunâtre et une odeur piquante. La formation de ces composés acides est toujours accompagnée d'une petite quantité de résidu également acide, que l'on retrouve dans la chambre, et malgré tout le soin que l'on apporte au nettoyage de cette partie de l'arme, elle se rouille assez facilement.

L'analyse chimique des poudres sans fumée se fait de la même manière que celle des gélatines détonantes ; mais il est nécessaire de les broyer avec soin, de façon à réduire les grains en poudre fine. Cette opération peut entraîner parfois dans le produit pulvérisé quelques particules de fer ou d'acier. Il suffit de les séparer au moyen d'un aimant.

Tout ce que j'ai dit ici au sujet des poudres sans fumée ne peut avoir évidemment qu'un caractère superficiel. On comprend, en effet, que les gouvernements aussi bien que les industriels ne tiennent en aucune façon à divulguer des secrets qui intéressent la défense nationale. La connaissance de ces secrets est donc le fait de circonstances, sinon fortuites, du moins rares et difficiles. Il se peut que parmi les nombreux détails que j'ai donnés, il s'en trouve quelques-uns d'inexacts ; j'ai cependant de bonnes raisons de croire que mes renseignements sont très près de la vérité. Je n'ai pas tout dit, cela est évident, et pour des raisons d'ordre majeur que tout le monde comprendra. J'ai cherché simplement à donner une idée générale du sujet, à montrer quelle était la constitution de la poudre sans fumée, à exposer les différents modes de sa préparation, en un mot, à permettre au public de suivre en connaissance de cause, et partant, avec plus d'intérêt, tout ce qui touche à une industrie qui n'en est encore qu'à ses débuts.

Sur une explosion singulière due au peroxyde de sodium.

Par **M. A. Dupré** (1).

(*J. of. the Soc. of. Ch. Ind.*, 31 Mars 1894.)

Au commencement de mars 1893, une explosion s'est produite dans la gare des marchandises de Midland Railway. Commis à titre d'expert avec le colonel Majendre, l'auteur a procédé à un examen sur place pour déterminer les causes de l'événement. L'explosion paraît avoir été assez violente ; la caisse qui avait contenu la substance, cause du dégât, était totalement détruite. Des fragments en avaient été lancés à travers la station jusque sur le toit de la gare, où plusieurs vitres avaient été brisées. On nous apprit que cette caisse servait d'emballage à huit bidons de fer-blanc ; ceux-ci avaient disparu, réduits en menus débris, épars dans les environs. Le quai et les piliers voisins étaient couverts d'une substance blanche, évidemment projetée par l'explosion. De légères traces de feu se remarquaient sur la claire-voie et le plancher du wagon-prolonge. A cela se bornaient les dégâts causés par cette explosion, dont le bâtiment, d'ailleurs, n'avait nullement souffert.

Vérification faite, la caisse qui avait fait explosion était déclarée comme portant du

---

(1) Note présentée à la *Société pour l'Industrie chimique de Londres*.

peroxyde de sodium en huit bidons de fer-blanc de 14 livres chacun. A côté de cette caisse s'en trouvait une autre également pleine de peroxyde de sodium (19 bidons de 14 livres et un bidon vide), cinq barils de bisulfite de sodium concentré, deux barils de sanitas, une caisse de couleurs, et un colis de draperie.

Le wagon était entré en gare à 8 heures du matin. On l'avait approché du quai de déchargement, et deux manœuvres l'avaient débarrassé de tous les colis, à l'exception de trois fûts de bisulfite, et de la caisse qui fit ensuite explosion. Après un repos de quarante minutes, les manœuvres reprenaient leur besogne à 9 heures 50, pour achever le déchargement, lorsque, en redressant le colis sur l'un de ses côtés, ils perçurent un bruit analogue à un sifflement, et virent des flammes s'échapper du fond de la caisse. Ils sautèrent aussitôt à bas du wagon, et quelques secondes après se produisait une première forte explosion, suivie aussitôt de rois autres non moins violentes L'un des manœuvres fut légèrement atteint par les débris de la caisse ; mais ses blessures ne présentaient aucune gravité. Au bruit des détonations, la police et les pompiers de la gare accouraient, et se rendaient rapidement maîtres du feu.

L'enquête à laquelle nous nous sommes livré ne permet pas de douter que la caisse qui a fait explosion contenait du peroxyde de sodium. Ce composé est-il explosible ? Telle est la question qui se posait, et que nous avons cherché à résoudre par de nombreux essais. Il résulte de nos expériences que le peroxyde de sodium ne peut être amené à explosion, ni par le choc, ni par la friction, ni par la chaleur, même celle du chalumeau oxhydrique. Un détonateur de 38 grains (5 grammes environ) de fulminate, noyé dans une livre de cet oxyde comprimé dans une boîte métallique, n'a pu déterminer la décomposition explosive. Ces résultats expérimentaux sont corroborés d'ailleurs par des considérations thermochimiques. La formation du peroxyde de sodium n'est pas une réaction endothermique, et par suite, ce corps n'est pas susceptible de décomposition spontanée brusque. Je n'ai pas jusqu'ici pu mesurer exactement la chaleur de formation du peroxyde ; néanmoins, il ressort de mes expériences préliminaires que la transformation de Na^2O en Na^2O^2 dégage une grande quantité de chaleur.

Si l'on ajoute de l'eau au peroxyde de sodium, il se dégage beaucoup de chaleur, avec production d'eau oxygénée, de vapeur d'eau, et d'oxygène libre. Mais cette décomposition n'a pas l'allure d'une déflagration ; elle est strictement limitée aux portions de peroxyde atteintes par l'eau. Nous avons multiplié ces expériences, toujours avec le même résultat.

Lorsque le peroxyde est mélangé, ou même s'il est seulement en contact avec une substance combustible, le résultat est tout différent. S'il y a simple contact, en présence d'humidité, le corps combustible prend feu ; s'il y a mélange, il se produit, suivant les cas, une explosion plus ou moins violente. C'est ce que l'on observe avec les mélanges de peroxyde et de sciure de bois, de copeaux, de foin, de coton, de laine, de soufre, ou de sulfite de sodium ; la moindre trace d'eau provoque la déflagration. Qu'on étende sur une planche une couche de peroxyde, et qu'on l'asperge d'eau, le bois prendra feu, et la combustion gagnera rapidement, favorisée par la fusion du peroxyde de sodium.

On connaît l'énergie des propriétés oxydantes de ce peroyde dont l'industrie fait usage, surtout comme agent d'oxydation. Ce composé diffère de la plupart des autres oxydants usuels, par ce fait que son activité est mise en jeu, non seulement par la chaleur, mais aussi par le contact de l'eau ; c'est cette dernière circonstance sans doute, qui le rend dangereux et qui, pensons-nous, peut expliquer l'explosion observée.

Nous avons analysé plusieurs échantillons de la poudre blanche projetée par l'explosion. L'un des échantillons contenait :

Carbonate de sodium	9.55
Sulfate de sodium	6 41
Sulfite de sodium	52.98
Substance insoluble noire avec oxyde de fer, particules métalliques de fer ou d'étain	31.06
	100 00

Cette substance provenait, à n'en pas douter, de la caisse détruite, et d'elle seulement — car les fûts de bisulfite qui l'accompagnaient ont été retrouvés intacts. Ces constatations nous ont amené à l'explication suivante, la seule, à notre sens, qui se puisse raisonnablement soutenir, à savoir que la caisse, à côté du peroxyde de sodium, devait contenir un composé sulfuré, peut-être du bisulfite de sodium, en solution concentrée. Lorsque la caisse a été remuée, cette solution est arrivée au contact du peroxyde de sodium sans doute répandu dans la caisse par suite d'un emballage défectueux, ou de la rupture d'un récipient ; de là l'accident observé. Ce n'est là qu'une hypothèse qui n'est pas, nous le reconnaissons, à l'abri de toute objection ; mais, quoiqu'il en soit, cette explosion et les expériences que nous avons faites avec le peroxyde de sodium montrent qu'il convient de prendre certaines précautions pour le transport de ce produit. Il convient de l'emballer dans des boîtes de métal hermétiquement closes, et d'éviter, avec soin, de joindre à l'envoi une matière combustible.

ALCALOIDES. — PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — ESSENCES. — EXTRAITS

La constitution des alcaloïdes du quinquina.

Résumé des travaux récents par **M. Ch Gossmann**, de l'Ecole de chimie de Mulhouse (1).

De nombreux travaux ont été faits paur éclaircir la constitution si mystérieuse des alcaloïdes du quinquina, et bien que nous ne possédions pas de résultats qui jettent une lumière bien vive sur cette question, nous trouvons un grand nombre de faits qui nous instruisent, et nous donnent une certaine idée de la nature chimique de ces corps. Leur grand nombre n'a permis que l'étude des plus importants, et ces travaux sont hérissés de difficultés. Le représentant de cette classe qui a donné les résultats plus concluants est certainement la cinchonine.

La *cinchonine*, $C^{19}H^{22}Az^2O$, base bitertiaire biacide, fournit dans de nombreuses réactions, de la quinoléine, et ses dérivés. L'action de la potasse, étudiée par Gerhardt (2), par Williams (3), par Oechsner (4) puis par Wischnegradsy (5) donne toujours de la quinoléine à côté de ses homologues et de nombreuses bases pyridiques Il est évident que les conclusions qu'on a pu tirer de ces données n'étaient pas faites pour nous faire entrevoir grand'chose dans la constitution de cet alcaloïde. Par contre, ce sont les produits d'oxydation qui ont fait avancer d'un grand pas cette question

Traitée par l'acide chromique, la cinchonine fournit 60 % d'acide cinchoninique (Kœnigs, (6) Skraup (7)) qui constitue l'acide quinoléine-γ-carboxylique :

COOH

Az

Sa constitution est connue par le fait que les six autres acides quinoléine-carboxyliques ont été obtenus par des procédés qui excluent tout doute sur leur nature, et qu'il ne restait comme septième corps que l'acide cinchoninique. A côté de cet acide, on trouve dans l'oxydation de la cinchonine par le permanganate de potassium en solution acide parmi les produits de réaction, les acides α-carbocinchoméronique et cinchoméronique (Willm et Caventou (8), Hesse (9), Dobbie et Ramsay (10)) :

COOH, —COOH, —COOH, Az

Acide α-carbocinchoméronique

COOH, —COOH, Az

Acide cinchoméronique

Il est probable que le premier de ces deux acides s'est formé par oxydation de l'acide cinchoninique, et qu'en perdant de l'acide carbonique, l'acide carbocinchoméronique a donné l'acide cinchoméronique.

Dans toutes ces réactions d'oxydation, on n'a pas pu saisir un acide oxy ou hydrocinchoninique. Il est donc assez probable que la cinchonine contient le groupement quinoléique relié en γ au reste $C^{10}H^{15}OHAz$, d'où une première formule

$C^{10}H^{15}OHAz$

Az

La chinchonine donne un dérivé monobenzoylé (Schützenberger (11)) et un monoacétyle (Hesse (12)) ; par conséquent, elle contient un hydroxyle qui a des réactions alcooliques; aussi le remplace-t-on facilement par du chlore lorsqu'on traite la cinchonine par le perchlorure de phosphore et on obtient alors le chlorure de cinchonine PF72°.

$C^{19}H^{21}(OH)Az^2$ Cinchonine — $C^{19}H^{21}ClAz^2$ Chlorure de cinchonine

Ce chlorure traité par la potasse alcoolique perd une molécule d'acide chlorhydrique, en donnant le cinchène P.F. 123°-125°.

$$C^{19}H^{21}ClAz^2 + KOH = C^{19}H^{20}Az^2 + KCl + H^2O$$

Clorure de cinchonine — Cinchène

Le cinchène constitue comme la cinchonine une base bitertiaire biacide (Kœnigs) (13), et donne par oxydation de l'acide cinchoninique. Le cinchène, chauffé à 180°-220° avec de l'acide

(1) Ce travail de notre collaborateur résume d'une facon complète les mémoires originaux sur les alcaloïdes du quinquina, qui sont en cours de publication dans le *Moniteur Scientifique*.

(2) Gerhardt, *An* XLII, 310 ; XLIV, 279. (3) Williams, *Chemical news* XLIV, 307 : J. MDCCCLV, 548 ; 1864, 437.

(4) Oeschner, *Compt. rend.* XCI, 296 ; XCII, 413 ; XCIV, 87 ; XCVI, 200, 437 ; XCVIII, 235 ; IC, 1077.

(5) Wischnegradsky, *Ber.* XI, 1253 ; XII, 1480 ; XIII, 2318.

(6) Kœnigs, *Ber.* XII, 97.

(7) Skraup, *Ber.* XII, 232 ; XIII, 932 ; *Ann.* CCI, 294.

(8) Willm et Caventou, Bl. XII, 174, 214 ; *A. Suppl.* VII, 249. (9) Hesse, *Ann.* CLXXVI, 232.

(10) Dobbie et Ramsay, *Soc.* XXXV, 189 ; *Ber.* XI, 258, 324.

(11) Schützenberger, *Compt. rend.* XLVII, 233 ; *Ann.* CVIII, 351. (12) Hesse, *Ann.* CCV, 321.

(13) Kœnigs, *Ber.* XIII, 286 ; XIV, 103, 1854 ; XVII, 1984 ; XVIII, 1219, 2379 ; XIX, 2853 ; XX, 622, 2510, 2674.

chlorhydrique, se transforme en apocinchène, corps oxygéné, contenant un hydroxyle phénolique, et ressemblant beaucoup aux phénolquinoleines préparées par Kœnigs et Nef (1). Ce caractère phénolique indique dans le noyau de la cinchonine la présence d'un second groupement benzénique, relié probablement directement au noyau pyridique du groupement quinoléique de la cinchonine, vu que si la liaison s'était faite par l'intermédiaire d'une chaîne latérale on aurait pu obtenir des acides aromatiques, ce qui n'a jamais été observé.

$C^{10}H^{14}Az$ (noyau quinoléique, Az) $+ H^2O =$ $C^{10}H^{12}OH$ (noyau, Az) $+ AzH^3$

Cinchène — Apocinchène

L'apocinchène, comme le cinchène, fournit par oxydation de l'acide cinchoninique, ce qui prouve que le noyau quinoléique est resté intact (2).

Comme tous les phénols, l'apocinchène donne des éthers ; l'éther éthylique, par exemple, est solide et a le point de fusion 70°-71°.

L'oxydation de cet éther au moyen de l'acide azotique ou du permanganate de potassium fournit l'acide éthylapocinchonique (3) contenant un atome de carbone de moins que l'éther éthylique de l'apocinchène. D'après Comstock et Koenigs cela démontre la présence d'un groupement éthylique dans la molécule de l'apocinchène.

$C^9H^6Az.\ C^{10}H^{12}OC^2H^5$ — Ethylapocinchène

$C^9H^6Az.\ C^8H^7 \begin{cases} CO^2H \\ OC^2H^5 \end{cases}$ — Acide éthylapocinchénique P. F. 161°-162°

L'acide bromhydrique convertit l'acide éthylapocinchénique en omo-apocinchène; en même temps il y a départ d'acide carbonique et de bromure d'éthyle. L'omo-apocinchène est un phénol correspondant à la formule $C^{17}H^{15}AzO$ ou C^9H^6HAz-γ-$^8C^8H^8OH$ (P.F. 184°-185°) et l'apocinchène est par conséquent représenté par

$$C^9H^6Az - \gamma - C^8H^7(C^2H^5)OH$$

L'omo-apocinchène présente cinq formules de constitution possibles.

I	II	III	IV	V
$(\gamma)C^9H^6Az$	$(\gamma)C^9H^6Az$	$(\gamma)C^9H^6Az$	$(\gamma)C^9H^6Az$	$(\gamma)C^9H^6Az$
$C^6H^3 \begin{cases} C^2H^5 \\ OH \end{cases}$	$C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ OH \end{cases}$	CH^2	$CH - CH^3$	CH^2
		$C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ OH \end{cases}$	C^6H^4OH	CH^2
				C^6H^4OH

Les oxybenzylépidines (4) (formule V) ont été préparées par Koenigs : il les a obtenues en condensant la γ-méthylquinoléine avec les trois oxybenzaldéhydes, puis réduisant les produits de réaction par le phosphore et l'acide iodhydrique. Il a trouvé que tous les corps obtenus de cette manière différaient de l'omo-apocinchène, et la formule est par conséquent inadmissible. C'est l'oxydation de l'omo-apocinchène qui a démontré quelle était la constitution des produits de dédoublement du cinchène.

Quand on oxyde l'apocinchène éthylé par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique dilué, on obtient trois produits différents : une cétone, le cétoéthylapocinchène $C^9H^6AzC^6H^2 \begin{cases} C^2H^5 \\ COCH^3 \\ OC^2H^5 \end{cases}$, une lactone $C^9H^6Az.C^6H^2(OC^2H^5) \begin{cases} CH - CH^3 \\ >O \\ CO \end{cases}$ d'un acide éthylapocinchénique et l'acide éthylapocinchénique.

L'acétone donne une oxime ; bouillie avec de l'acide bromhydrique, elle perd du bromure éthyle et de l'acide acétique (élimination du groupe $COCH^3$, observée aussi avec la paramido-acétophénone) et elle donne de l'omo-apocinchène.

---

(1) Kœnigs et Nef, *Ber.* xx, 622.
(2) Kœnigs, *Ber.* xiv, 1855.
(3) Kœnigs, *Ber.* xxvi, 713.
(4) Kœnigs et Heymann, *Ber.* xxi, 1424 et 2167.

$C^9H^6Az.C^6H^3C^2H^5OH$

La lactone donne un sel alcalin avec la potasse alcoolique; elle perd du bromure d'éthyle avec l'acide bromhydrique, en donnant la lactone de l'acide oxyapocinchénique, et fournit par réduction avec le phosphore et l'acide iodhydrique, l'omo-apocinchène, en perdant de l'acide carbonique et le groupement éthyle du radical éthoxy.

Vis-à-vis des oxydants, cette lactone est très stable, ce qui exclut la présence de chaines grasses non saturées. Quand on chauffe la solution alcaline de la lactone avec l'hypobromite de sodium, on obtient un acide dicarboxylique de la constitution.

$$C^9H^6Az - \gamma - C^6H^2(CO^2H)^2(OC^2H^5)$$
Acide quinoléinephénétoldicarboxylique

qui s'anhydride facilement avec le chlorure d'acétyle, en donnant un analogue de l'anhydride phtalique, fournissant avec la résorcine une fluorescéine. Par conséquent, les carboxyles sont en ortho l'un vis-à-vis de l'autre, et en considérant la formule de la lactone et celle du nouvel acide, nous voyons qu'un atome de carbone a été éliminé, et que cette oxydation s'est faite aux dépens d'un groupement éthylique.

L'oxydation de l'éthylhomapocinchène par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique dilué, donne à côté de l'acide cinchoninique, le cétoéthylhomapocinchène et l'acide éthylhomapocinchénique (élimination d'un atome de carbone) :

$C^9H^6Az.C^6H^3 \begin{cases} C^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$ Ethylhomapocinchène

$C^9H^6Az.C^6H^3(COCH^3)(OC^2H^5)$ Cétoéthylhomapocinchène

$C^9H^6Az.C^6H^3 \begin{cases} OC^2H \\ CO^2H \end{cases}$ Acide éthylhomapocinchénique

La nouvelle cétone donne une oxime, et avec l'alcool méthylique pur, l'iode et le carbonate sodique, de l'iodoforme, ce qui nous démontre que nous sommes bien en présence d'une cétone et non d'une aldéhyde.

Avec le brome et l'alcali, on obtient avec cette cétone l'acide éthylhomapocinchénique. $C^9H^6Az\,C^6H^3\,(CO^2H)\,(OC^2H^5)$; tandis que l'acide éthylapocinchénique perd facilement son carboxyle quand on le saponifie, ce nouvel acide ne donne que l'acide omao-pocinchénique, sans élimination d'acide carbonique quand on le traite par l'acide bromhydrique.

Ceci nous rappelle que des trois acides oxybenzoïques, l'acide méta seul ne perd pas d'acide carbonique quand on le chauffe. Le groupe carboxyle de l'acide homapocinchénique a sans doute la position méta par rapport à l'hydroxyle.

Quand on chauffe le sel d'argent de l'acide homapocinchénique à 280°-290°, il y a départ d'acide carbonique, et on obtient le quinoléinephénétol

$$C^9H^6Az.C^6H^4OC^2H^5$$

qui se saponifie facilement en fournissant le quinoléinephénol.

$$C^9H^6Az.C^6H^4OH$$

corps ressemblant beaucoup aux phénolquinoléines de Kœnigs et de Nef (1).

E. Besthorn et G. Jaegle (2) condensent la para et la méta méthoxyacétophénone (3) de Gattermann, Ehrhard et Maisch (4) avec l'éther acétique, en présence d'alcoolate de sodium, tandis que l'un d'eux et Banzhaf ont étudié la réaction avec le dérivé ortho ; ils obtiennent ainsi trois méthoxybenzoylacétones.

$$CH^3OC^6H^4COCH^2COCH^3$$

L'action de l'aniline sur ces cétones fournit les anilidométhoxybenzoylacétones.

$$CH^3OC^6H^4COCH^2C(NC^6H^5).CH^3$$

qui, chauffées avec l'acide sulfurique au bain-marie, donnent des acides γ-méthoxyphénylquinaldinesulfoniques (5). (L'action de l'acide bromhydrique sur ces acides fournit les γ-oxyphénylquinaldines.)

Lorsqu'on chauffe les sels de baryum de ces corps avec la benzaldéhyde et du chlorure de zinc à 160° (6), il se forme les combinaisons benzylidénées :

---

(1) Kœnigs et Nef : *Ber.* xx, 627.
(2) *Ber.* xxvii, 907.
(3) D'après Beyer et Claixen, *Ber.* xx, 2178.
(4) *Ber.* xxiii 1199.
(5) Voir *Ber.* xx, 1771.
(6) Voir Kœnigs et Busch, *Ber.* xxiii, 2682.

$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO^3H \\ OCH^3 \end{array} \right.$ (sur le noyau quinoléique, avec CH^3 et Az)

Acides γ-méthoxyphénylquinaldinesulfoniques

$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO\ H \\ OCH^3 \end{array} \right.$ (sur le noyau quinoléique, avec $C^\alpha = C^\beta - C^6H^5$ et Az)

Acides benzylidène-γ-méthoxyphénylquinaldinesulfoniques

Ces derniers produits, traités par le permanganate de potassium en solution alcaline, donnent les acides γ-méthoxyphénylquinoléine-α-carboxyliques sulfonés :

$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} SO^3H \\ OCH^3 \end{array} \right.$ (sur le noyau quinoléique, avec COOH et Az)

qui perdent, chauffés avec l'acide bromhydrique concentré, du bromure de méthyle ainsi que le groupe sulfo, fournissant les acides γ-phénolquinoléine-α-carboxyliques :

C^6H^4OH (sur le noyau quinoléique, avec COOH et Az)

qui se convertissent en γ-phénol-quinoléines lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion. C'est ainsi qu'on obtient les trois γ-phénolquinoléines, dont le dérivé métaoxyphényl-d-quinoléine est identique avec la phénolquinoléine de Kœnigs et Nef (1), tandis que l'ortho-oxyphénylquinoléine (2) se trouve être la phénolquinoléine dérivée de la cinchonine.

L'apocinchène (3) traité par le nitrite de sodium en solution acétique, donne un dérivé nitré qui se réduit, fournissant l'amidoapocinchène, qui contient sûrement le groupe amidogène dans le noyau non quinoléisé ; car, quand on l'oxyde, il se forme de l'acide cinchoninique. Cet amidoapocinchène oxydé en solution sulfurique à froid par le peroxyde de plomb, donne une solution rouge devenant jaune avec l'acide sulfureux comme la quinone. Kœnigs attribue cela à la formation d'une quinone ou d'une quinhydrone, ce qui nous porte à croire que la position para vis-à-vis de l'hydroxyle de l'apocinchène est libre, et qui nous permet d'entrevoir la position des deux groupements éthyliques.

Remarquons ici la formation de méroquinène, quand on chauffe le quinène ou le cinchène avec l'acide phosphorique à 170°-180° (4) ; il se forme en même temps de la γ-méthylquinoléine. Le miroquinène paraît contenir un carboxyle et a quelques analogies avec le cincholoïpone de Skraup (5).

Le schéma suivant rend bien compte de toutes ces transformations :

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^{10}H^{15}Az(OH)$ → $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^{10}H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^{10}H^{15}AzCl$ → $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^{10}H^{13}Az$
Cinchonine — Chlorure de cinchonine — Cinchène

↓

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} C^2H^5 & (5) \\ C^2H^5 & (6) \\ OH & (1) \end{array} \right.$ (2)
Apocinchène

← $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} C^2H^5 & (5) \\ COCH^3 & (6) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Cétaéthylapocinchénique

← $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} C^2H^5 & (5) \\ CO^2H & (6) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Acide éthylapocinchénique

↓

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} C^2H^5 & (5) \\ OH & (1) \end{array} \right.$ (2)
Omo-apocinchène

→ $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COCH^3 & (5) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Céto-éthylhomapocinchène

→ $C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COOH & (5) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Acide éthylhomapocinchénique (→ Apocinchène)

↓

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^4OC^2H^5$ (2) (1)
Quinoléinephénétol

↓

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^4OH$ (2) (1)
Quinoléinephénol

éther

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CO^2H & (5) \\ CO^2H & (6) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Acide quinoléine-γ-phénétoldicarboxylique

$C^9H^6Az\text{-}\gamma\text{-}C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CHCH^3 & (5) \\ \quad >O & \\ CO & (9) \\ OC^2H^5 & (1) \end{array} \right.$ (2)
Lactone de l'acide oxyéthylapocinchénique

---

(1) *Ber.* xx, p. 629.
(2) Berthorm et Banzhaf, communication sur le travail de Berthorn et Jaeglé, *Ber.* 27, CMVII.
(3) Kœnigs, *Ber.* XXVII, p. 902.
(4) Kœnigs, *Ber.* XXVII, p. 904.
(5) Skraup, *Wiener Monatschefte* IX, p. 805 ; X, p. 39. Schriderschitsch, *ib.* X, p. 65. Skraup et Waersitl *ib.* X, p. 220.

Toutes ces données nous démontrent que le second noyau benzénique de la cinchonine est hydraté. Kœnigs a obtenu avec la cinchonine et le brome une bibromecinchonine (produit d'addition) $C^{19}H^{22}BrAz^2O$. Ce bibromure avec la potasse alcoolique, perd de l'acide bromhydrique et on obtient la déhydrocinchonine $C^{19}H^{20}Az^2O$. La déhydrocinchonine contient un hydroxyle qu'on remplace facilement par le chlore avec le perchlorure de phosphore ; cette réaction fournit le chlorure de déhydrocinchonine $C^{19}H^{19}ClAz^2$ qui réagit avec la potasse alcoolique en donnant le déhydrocinchène $C^{19}H^{18}Az^2$.

Comme on peut voir par ce résumé, la constitution de la cinchonine est loin d'être établie. Toutefois les travaux cités y jettent déjà un peu de lumière, et on peut espérer que le problème sera définitivement résolu.

La quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, base bitertiaire biacide, renferme un hydroxyle (1) comme la cinchonine et un méthoxyle. Elle donne un dérivé monobenzoylé ainsi qu'une monacétylquinine (Hesse) (2). L'action de l'acide chlorhydrique à 140°-150° sur la quinine fournit du chlorure de méthyle et de l'apoquinine (3) (4) $C^{19}H^{22}Az^2O^2 + 2H^2O$, PF. 106°, soluble dans les alcalis et donnant un dérivé diacétylé, ce qui prouve la présence de deux hydroxyles. La quinine et l'apoquinine (5) donnent des produits d'addition avec l'acide chlorhydrique ; il y a réaction entre une molécule d'acide chlorhydrique, et une molécule des corps en question comme dans le cas de la cinchonine.

L'oxydation par l'acide chromique a donné des résultats fort intéressants (Skraup) (6) ; on obtient dans cette réaction toujours un acide $C^{4}H^{9}AzO^{3}$, l'aicde quininique, pour lequel Skraup a démontré la constitution d'un acide paraméthoxycinchoninique :

COOH
CH^3O
Az

L'action de la potasse sur la quinine fournit une base, la quinolidine, qui est sûrement la paraméthoxyquinoléine (Skraup) (7).

De même que pour la cinchonine, Comstock et Koenigs (8) ont préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur la quinine, un chlorure de quinine $C^{20}H^{23}ClAz^2O^2$ qui, lui aussi, se transforme par la potasse alcoolique en quinine $C^{20}H^{22}Az^2O + 2\ ^2O$.PF 81°-82°.

L'acide bromhydrique transforme celui-ci à 180° en un analogue de l'apocinchène, l'apoquinène. L'apoquinène chauffé avec le chlorure de zinc ammoniacal donne un dérivé amidé qui, avec le nitrite d'éthyle, se transforme en apocinchène (Koenigs, *Ber.* xxvii, 902). Tous ces produits de transformation de la quinine ne diffèrent de ceux de la cinchonine que par le méthoxyle en para par rapport à l azote dans le noyau quinoléique, et il est infiniment probable que la quinine constitue la paraméthoxycinchonine.

Ajoutons que Grimaux a obtenu la quinine, en hydrogénant la cupréine puis méthylant la hydrocupréine.

$$\underset{\text{Cupréine}}{C^{29}H^{22}Az^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Dihydrocupréine}}{C^{29}H^{24}Az^2O^2}$$

$$C^{19}H^{24}Az^2O^2 + CH^3Cl + KOH = \underset{\text{Quinine}}{C^{20}H^{24}Az^2O^2} + KCl + H^2O$$

Parmi les alcaloïdes moins importants, nous ne citerons que la cinchonidine et la quinidine, qui ne diffèrent, l'un de la cinchonine, l'autre de la quinine, que par la position de l'hydroxyle à fonction alcoolique. Le chlorure de cinchonidine (obtenu avec la cinchonidine et le perchlorure de phosphore) et son analogue, le chlorure de quinidine, donnent avec la potasse alcoolique, l'un le même cinchene que la cinchonine, l'autre le même quinène que la quinine.

Nous voyons donc que ce n'est que la connaissance de la constitution de la cinchonine qui pourra nous renseigner sur la nature chimique des alcaloïdes du quinquina. Espérons donc que de nouveaux travaux viendront jeter un peu plus de lumière dans cette partie si obscure de la chimie.

---

(1) Schützenberger, *Comp. rend.* xxxxvii, 81, 239 ; *Ann.* cviii, 352.
(2) Hesse, *Ann.* ccv, 313.
(3) Zorny, *Journ. prat.* (2). ix, 44 ; viii, 279.
(4) Hesse, *Ann.* ccv, 317.
(5) Comstock et Kœnigs *Ber.* xx, 2510.
(6) Skraup, *M.* ii, 591 ; iv, 695 ; *Ber.* xii, 1106 ; xvi, 2684.
(7) Skraup, *M.* iii, 537 : 6, 768.
(8) Comstock et Kœnigs, *Ber.* vii, 1984 : xviii, 1219 ; xx, 2674.
(9) Comstock et Kœnigs, *Ber.* xvii, 1984.

Sur l'examen microchimique de la quinine.

Par **M. H. Behrens.**

(*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. XIII, n° 1, 1894.)

La question, de savoir si le microscope pourrait être employé avec succès pour l'analyse qualitative des composés organiques, a provoqué quelques expériences. Il en résulte qu'en général, on ne peut guère compter sur cette grande sensibilité des reactions que montrent les composés inorganiques, mais en même temps que le gain en temps et en matière est considérable. Ce n'est que rarement qu'on est obligé d'avoir recours à des operations par lesquelles la substance est changée de telle manière, qu'elle ne puisse plus servir pour la continuation de l'examen. Ce que l'on peut obtenir ainsi résulte d'une serie d'expériences sur les alcaloïdes du quinquina : la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine

Composés caractéristiques.

1°.— La quinine peut être isolée et facilement reconnue sous forme de sulfate. Une partie de sulfate normal se dissout dans sept cent-quatre vingts parties d'eau. Il cristallise facilement par refroidissement d'une solution aqueuse chaude. On obtient le même résultat, en ajoutant de l'ammoniaque, ou du carbonate de soude à une solution du bisulfate. Les cristaux forment des aiguilles longues, assez pointues en général. Parfois, ils ont une longueur de trois millimètres. Ils montrent une biréfringence positive ; l'extinction entre les prismes de Nicol croisés a lieu parallèlement à l'axe. En ajoutant de l'acide sulfurique, le sulfate se transforme en bisulfate soluble dans onze parties d'eau. Dans les cas douteux, on peut tirer profit de la grande faculté de cristallisation, et des propriétés optiques remarquables de l'hérapatite. On peut agir de la manière suivante.

On dissout un peu de quinine dans de l'acide sulfurique dilué ; en ajoutant de l'iodure de potassium et de l'azotite de potassium, on la transforme en peri-odure amorphe. Après s'être convaincu qu'une goutte d'alcool ordinaire n occasionne aucune précipitation de paillettes dichroïques, on laisse évaporer le mélange, il reste une couche brunâtre. L'iodure de potassium et l'acide sulfurique doivent être en excès. Pour dissoudre la substance brunâtre, on fait usage d'un mélange de dix parties d'eau, quatre parties d'alcool, et une partie d'acide acétique. On pose une goutte de cette solution sur un point transparent de la couche. Une quantité minime de quinine produit immédiatement des taches violettes, et ensuite de belles rosettes et des rhombes (30 — 300 μ.) de la même couleur (vert clair, métalliques à la lumière réfléchie).

Les cristaux sont très dichroïques ; en tournant le prisme analyseur, les paillettes les plus minces deviennent alternativement limpides et d'un violet brunâtre ; celles qui sont plus épaisses deviennent grises et noires. Avec la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, le liquide se trouble, mais on n'obtient pas de pareilles paillettes dichroïques.

En ajoutant un excès d'ammoniaque ou de bicarbonate de soude à une solution de sulfate de quinine, le liquide peut rester limpide assez longtemps. En chauffant, la quinine est précipitée sous forme de petits grains cristallins (2 — 4 μ), qui sont encore inaltérés après dix minutes environ. En chauffant jusqu'à l'ébullition, ces grains se changent en petites gouttes.

2. — La quinidine se dissout facilement dans de l'acide sulfurique dilué ; en ajoutant du bicarbonate de soude, la solution (1 : 100) peut rester limpide, comme celle de la quinine. En chauffant doucement, il se forme des rhombes incolores de quinine (60 — 100 μ.). Ils se composent de rhombes plus petits, et ont pour cette raison des plans écailleux et des contours entaillés, ce qui rend assez incertaines les mesures des angles. On trouva 62° — 65°, en moyenne 64°. Lenz (Fresenius, *Zeitschrift f. A. Chemie*, 27 p. 112) donne 62°. 51' pour la quinidine cristallisée dans l'éther. Les cristaux sont positifs dans la direction de la plus longue diagonale l'extinction entre des prismes de Nicol croisés coïncide avec cette direction. De pareils cristaux se forment assez rapidement, en précipitant la quinidine par un excès d'ammoniaque. La présence de la cinchonidine n'influence guère la cristallisation ; la quinine et la cinchonine l'entravent au contraire, surtout quand on fait usage d'ammoniaque.

Dans une solution neutre de quinidine, l'iodure de potassium cause un trouble laiteux qui se change bientôt en cristaux limpides, incolores, très réfringents de l'iodhydrate (solubles en 125 parties d'eau). Ce composé égale le bitartrate de potassium quant à sa faculté de cristallisation, et possède comme celui-ci la propriéte de donner des solutions sursaturées, desquelles des bandes de petits cristaux se précipitent en frottant le porte-objet. La forme de ces cristaux est variable, parfois trilatérale, ressemblant à un tétraèdre, parfois hexagonale et oblongue. En outre, on trouve des prismes rectangulaires, montrant d'un bout une arête verticale, et de l'autre une arête horizontale ; ensuite des rhombes avec un angle de 50°, et des squelettes obliquangles qui peuvent atteindre une longueur de 300 μ. Toutes ces formes peuvent être réduites à une combinaison d'un prisme rhombique avec une pyramide hémièdre. L'extinction

des hexagones coïncide avec la plus longue diagonale, celle des rhombes avec les arêtes longues ; dans ces directions, les cristaux sont positifs. Cette réaction belle et caractéristique exige un temps assez long ; il faut attendre au moins une demi-heure avant que la précipitation soit complète. La cinchonine et la cinchonidine retardent encore davantage cette réaction ; celle-ci peut être entravée par la quinine. Le composé est détruit immédiatement par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Il se dissout dans de l'acide acétique, surtout en chauffant. Par le refroidissement, de fort beaux cristaux se forment ; une partie considérable cependant reste en solution.

Avec le ferrocyanure de potassium, on obtient une précipitation pareille à celle que donne l'iodure de potassium ; l'action du premier réactif, cependant, est beaucoup plus énergique. Le précipité poudreux se change au bout de quelques minutes, en groupes irréguliers de prismes jaunâtres (50 — 100 μ.). Ils sont positifs, l'extinction est parallèle à l'axe longitudinal. En présence de beaucoup de quinine ou de cinchonine, une partie de ces alcaloïdes peut être entraînée par la précipitation de la quinidine.

La cinchonidine cependant reste en solution. La reaction est beaucoup plus rapide que celle avec l'iodure de potassium ; au bout de cinq minutes, la quinidine est d'ordinaire entièrement précipitée. L'acide acétique a une influence ralentissante, quoiqu'à un moindre degré qu'en précipitant avec de l'iodure de potassium.

L'oxalate, le tartrate et le bitartrate de la quinidine sont beaucoup plus solubles que les composés analogues de la quinine.

3. — La cinchonine se dissout facilement dans l'acide sulfurique. Il en est de même avec l'acide oxalique et l'acide tartrique. L'ammoniaque donne un précipité amorphe, qui ne se change guère en présence d'un excès de ce reactif. La cinchonine cristallise cependant facilement, et en de fort beaux cristaux, en employant le bicarbonate de soude pour la précipitation. A la température ordinaire, des sphéroïdes troubles de 50 — 70 μ se forment; en chauffant tant soit peu, on obtient rapidement des prismes et des hexagones oblongs de 20 — 50 μ. En répétant le chauffage, on peut obtenir aux bords des gouttes des cristaux prismatiques plus grands parfaitement développés, d une longueur de 200 μ et d'une épaisseur de 100 μ, montrant des couleurs de polarisation vives, et une extinction parallèle aux arêtes du prisme. La mesure de l'angle aigu des paillettes hexagonales donna 110°. La quinine et la quinidine se précipitent avant la cinchonine. Elles peuvent rendre difficile l'observation des cristaux de la cinchonine.

En ajoutant aux solutions mixtes de la cinchonine et de la cinchonidine une petite quantité de bicarbonate de soude, et en chauffant prudemment, la cinchonine est précipitée d'abord; ensuite des cristaux mixtes plus longs, mais mal développés, se forment, et enfin des cristaux de cinchonidine pure.

4. — La cinchonidine, comme la cinchonine, se dissout facilement dans l'acide sulfurique dilué; moins facilement dans l'acide oxalique. Le tartrate ne se dissout guère dans l'eau pure (1 : 1265), point du tout dans une solution de sel de Seignette ; sa précipitation est encore plus lente que celle du tartrate de quinine. Les solutions contenant de la cinchonidine déposent cet alcaloïde en cristaux caractéristiques, en ajoutant du bicarbonate de soude, ou un excès d'ammoniaque. Ils ont la forme de minces baguettes de 40 — 60 μ, fendues ou ramifiées d'un côté d'une manière caractéristique, et qui souvent se réunissent en faisceaux effilés, ou en complexes ressemblant à des éventails.

Pendant que la cinchonine peut être masquée en présence de la cinchonidine, on peut déceler celle-ci sans difficulté en présence de beaucoup de cinchonine, parce qu'une grande partie de la cinchonidine est précipitée, après la cristallisation de la cinchonine, sous forme de cristaux montrant toutes les particularités mentionnées ci-dessus. La présence de la quinine seulement peut causer de sérieux obstacles en troublant les gouttes d'essai d'une manière permanente.

Séparation et recherche des alcaloides décrits dans le sulfate de quinine impur.

1. — Cristallisation du bisulfate.

Selon l'exactitude que l'on a en vue, il faut opérer avec 0,05 — 0,2 grammes de la substance, à laquelle l'examen sera appliqué.

On chauffe le sulfate de quinine avec son double volume d'eau pure, en ajoutant tant d'acide sulfurique, qu'environ les trois quarts du sulfate se trouvent en solution. Avec le chlorhydrate, on peut suivre la même méthode. On laisse cristalliser à une température aussi basse que possible, on sépare les cristaux de l'eau-mère, en les pressant à l'aide d'un fil de platine épais, et on les lave ensuite avec quelques gouttelettes d'eau pure. Si la quantité du bisulfate qu'on obtient n'atteint pas les 2/3 du sel pris en opération, il faut concentrer l'eau-mère au bain-marie, et tâcher d'isoler une deuxième portion de bisulfate en refroidissant sur de la glace. Les cristaux sont du bisulfate de quinine pur, les autres alcaloïdes s'accumulent dans l'eau-mère.

2. — Cristallisation du sulfate normal.

On ajoute de petites quantités de carbonate de soude à l'eau-mère, en chauffant et en agitant chaque fois, jusqu'à ce qu'on ait à peu près atteint le point de neutralisation.

Si le liquide commence à se troubler, on redissout ce précipité en agitant le liquide à l'aide d'un fil de platine plongé d'avance dans de l'acide sulfurique très dilué. On prévient de cette manière une perte de quinidine et de cinchonine. Par le refroidissement, une quantité considérable de sulfate de quinine se dépose ; on le sépare de l'eau-mère, comme nous venons de le décrire pour le bisulfate. On ajoute de nouveau à l'eau-mère de petites quantités de carbonate de soude, en tâchant d'atteindre autant que possible le point de neutralisation exact.

3. — Deuxième cristallisation du sulfate normal.

L'eau-mère restante est évaporée à sec. Lorsqu'il s'agit d'une séparation du sulfate de quinine aussi complète que possible, il faut évaporer à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique, pour obtenir ainsi de grands cristaux du sulfate, qui ne se dissolvent que très lentement dans l'eau froide. Lorsqu'on veut se contenter d'une exactitude moins grande, on évapore rapidement au bain-marie, on fait tomber une gouttelette d'eau sur le résidu qui est généralement entouré d'un anneau amorphe, hyalin, et on évapore cette goutte à la température ordinaire. A l'aide de quelques gouttes d'eau froide, on extrait ensuite les sulfates de quinine, de cinchonine, et de cinchonidine, avec un peu de sulfate de quinine.

La séparation suffisante de la quinine est contrôlée de la manière suivante. Une petite quantité du liquide est chauffée, en ajoutant une goutte d'une solution aqueuse de bicarbonate de soude. Quand il y a précipitation de grumeaux cristallins ou de rhombes, on a affaire probablement à la quinidine ; des aiguilles courtes dénotent la cinchonine et la cinchonidine, tandis qu'un précipité poudreux, se liquéfiant à la température d'ébullition et se changeant en gouttes microscopiques, fait présumer un résidu considérable de quinine. Dans le dernier cas, on passe au numéro 6.

4. — Recherche sommaire des impuretés.

S'il n'est point nécessaire de rechercher la cinchonine, et s'il est permis de négliger un titre de quinidine et de cinchonidine au-dessous d'un pour cent, l'emploi de l'ammoniaque se recommande pour une recherche sommaire de la quinidine et de la cinchonidine. La dernière eau-mère de 0,1 gramme du sel de quinine est précipitée par un excès d'ammoniaque. Ensuite, on chauffe doucement pour obtenir la solution partielle du précipité. Après une ou deux minutes, la quinidine est cristallisée en petits rhombes, la cinchonidine en aiguilles ramifiées, tandis qu'un résidu de quinine se précipite à l'état d'une poudre cristalline. Quand il y a de la cinchonine, le résidu forme des flocons amorphes.

Si l'on veut appliquer une méthode sommaire pour la recherche de la cinchonine, le sel en question doit contenir environ 2 °/₀ de cet alcaloïde. Dans ce cas, on emploie le bicarbonate de soude comme réactif. On obtient de cette manière d'abord des cristaux de quinidine, en second lieu de cinchonine, et enfin, de cinchonidine. D'après cette méthode, un observateur exercé reconnaît, à côté de l'un de l'autre, dans 0, 1 gr. de sulfate de quinine 1 milligramme de cinchonine ; quant à la cinchonine, cependant, il n'y a pas certitude absolue.

5. — Précipitation fractionnée.

Si l'on veut continuer l'examen, on doit envisager en premier lieu la possibilité de séparer la quinidine des autres alcaloïdes à l'aide de l'iodure ou du ferrocyanure de potassium. L'iodure de potassium offre la plus grande certitude, parce qu'il ne précipite que la quinidine, qui forme de grands cristaux très caractéristiques. Le ferrocyanure de potassium, au contraire, offre l'avantage d'une séparation bien plus rapide, et quoi qu'il donne aussi dans certaines circonstances des précipités cristallins avec la quinine et la cinchonine, l'emploi de ce réactif se recommande, si l'on prend soin d'éviter des solutions concentrées, et un excès de réactif. Pour l'emploi de l'iodure de potassium, au contraire, des solutions concentrées se recommandent, qui se troublent immédiatement après l'addition du réactif, et qui déposent déjà des cristaux au bout de quelques secondes. Quand la cristallisation se fait trop attendre, on peut la hâter, en frottant le porte objet avec un fil de platine. Avant tout, il faut faire attention à la neutralité de la solution. Des quantités minimes d'un acide libre sont enlevées par l'acétate de potassium. Après cristallisation de la majeure partie de la quinidine, une précipitation fractionnée à l'aide du bicarbonate de soude peut être employée avec succès. On agite le liquide à l'aide d'un fil de platine, plongé d'abord dans une solution de bicarbonate de soude, et chauffe ensuite au-dessus d'une petite flamme jusqu'à 40° C. environ. En agitant, un frottement du porte-objet doit être évité, parce que généralement de petits cristaux mal développés se précipitent sur les lignes frottées. Ces cristaux sont peu propres pour la recherche de la cinchonine et de la cinchonidine. Si l'on trouve après le refroidissement des baguettes rectangulaires de cinchonine, on leur laisse quelques minutes pour un developpement plus complet ; s'il y a en outre formation d'aiguilles fendues et de faisceaux de cinchonidine, on

chauffe plusieurs fois jusqu'à l'ébullition, en remplaçant l'eau évaporée, afin de résoudre autant que possible la cinchonidine précipitée, et de précipiter en même temps la cinchonine. Après cette opération, on a souvent la satisfaction de trouver de grands cristaux bien développés de cinchonine aux bords des gouttes. Des cristaux des sels alcalins pourraient causer une confusion ; ceux-ci, cependant, rentrent en solution en ajoutant une goutelette d'eau. Quand on a obtenu ainsi des cristaux propres de cinchonine, on laisse couler l'eau-mère à côté, et on lave avec une goutte d'eau les cristaux de cinchonine qui sont fixés au porte-objet ; ensuite, on ajoute du bicarbonate du soude aux liquides combinés. Le plus souvent, on obtient à la seconde précipitation deux espèces de cristaux en minces baguettes mal développées, qui sont des cristaux mixtes de cinchonine et de cinchonidine, et parmi ces baguettes, les aiguilles caractéristiques de la cinchonidine. Ce n'est qu'en cas de présence d'une grande quantité de cinchonine, qu'on est obligé de recourir à une troisième précipitation. En suivant les indications donnees ici, le but proposé sera en général atteint dans un laps de temps d'une heure ou d'une heure et demie.

La méthode fut appliquée avec succès à 0 1 gramme de sulfate de quinine, souillé de 0 5 °/₀ de cinchonine, 0,3 °/₀ de cinchonidine et 0,2 °/₀ de quinidine.

6. — Précipitation des sels oxaliques et tartriques.

Lorsqu'on veut rehausser l'exactitude de l examen, on doit précipiter encore le reste de la quinine et la quinidine, ce qui se réalise en ajoutant un excès d'oxalate de potassium. Ce réactif s'applique aussi dans les cas où la précipitation en forme de sulfate normal a manqué son but.

On ajoute alors un exces d'oxalate de potassium à l'eau-mère provenant de la première cristallisation du sulfate normal de quinine.

L'oxalate de quinine ressemble beaucoup au sulfate ; seulement, les aiguilles sont plus petites. La précipitation est plus rapide que celle du tartrate; cependant, on fera bien d'attendre au moins dix minutes avec la précipitation de la quinidine par l'iodure de potassium. Avant de passer à la précipitation fractionnée de la cinchonine et de la cinchonidine, le liquide doit être évaporé à sec avec un excès de carbonate de soude, afin de pouvoir extraire du résidu par de l'eau froide la plupart des sels alcalins. J'ai essayé de remplacer cette opération par la précipitation de la cinchonidine à l'aide du tartrate sodico-potassique; il résulta cependant de cet examen que cette réaction est de peu d'utilité dans l'analyse micro-chimique. Elle est lente, et donne un précipité qui ne peut être isolé sans difficulté ; on est obligé aussi de finir par une évaporation à sec avec du carbonate de soude, parce qu'on n'obtiendrait que difficilement de bons cristaux de cinchonine de la solution chargée de sels. Par ces opérations, on risque en outre la perte du petit résidu du cinchonine.

NÉCROLOGIE

Helmholtz.

Voici en quels termes le *Chemiker-Zeitung* du 12 septembre annonce la mort de l'illustre physicien nommé, il y a quelques mois à peine, Associé de l'Institut de France.

Un des plus grands savants de ce siècle, le naturaliste Hermann-Louis-Ferdinand de Helmholtz, professeur de physique à l'Universite de Berlin, et président de l'Institut Royal des Sciences Physiques, est mort le 8 septembre dernier, dans sa soixante-quatorzième année. Né à Potzdam le 31 août 1821, il étudia la médecine à Berlin. Nous le retrouvons médecin-militaire à Potzdam en 1843, préparateur au Musée Anatomique de Berlin en 1848, professeur suppléant (1849), puis professeur titulaire de physiologie à Königsberg (1852), à Bonn (1856), et à Heidelberg (1859). Vers le milieu de 1871, il succéda à G. Magnus comme professeur de physique à l'Université de Berlin.

Helmholtz fut avant tout un chercheur infatigable. Les mathématiques, la physiologie, et la critique scientifique lui sont en grande partie redevables des progrès immenses réalisés depuis un demi-siècle Son premier Mémoire, présenté en 1847 à la Société Physique de Berlin, sous le titre de *Conservation de la Force*, le révélait déjà comme chef d'école. Helmholtz est, en effet, le premier qui soit parvenu à formuler scientifiquement le principe de la conservation de l'énergie, et à en tirer des conséquences mathématiques. A ce premier Memoire succédèrent bientôt un certain nombre de publicotions de même nature, parmi lesquelles nous citerons le fameux traité *Sur l'action réciproque des forces naturelles* (Königsberg, 1854), ainsi qu'une foule de notes et de brochures sur l'équilibre des fluides, l'acoustique, l'électricité, l'électrodynamique, l'optique, la thermodynamique, les systèmes absolus de mesures, etc.

Les travaux de Helmholtz se sont portés principalement sur les conditions physiologiques des impressions des sens, et dans ce domaine, jusqu'à lui peu exploré, il aura été un véritable créateur. Il étudia d'abord les effets de la lumière sur la rétine de l'œil, et inventa un miroir qui a renouvelé la science de l'oculistique.

Parmi ses autres travaux physiologiques, nous citerons la *Théorie des couleurs composées* (Königsberg, 1852), son *Traité sur l'appareil visuel de l'homme* (Leipzig, 1855), sur les *Modifications de l'appareil visuel par l'accomodation* (Berlin, 1853), sur l'*Analyse de la lumière solaire* (*Poggendorff's Annalen*, 1852), sur la *Sensibilité de la rétine aux rayons ultra-violets de la lumière solaire* (*Poggendorff's Annalen*, 1855). Ses deux œuvres maîtresses sont le *Traité d'optique physiologique* (Leipzig, 1856-1866), et les *Leçons sur la perception des sons* (Brunswick, 1862)

Helmholtz a en outre largement contribué à vulgariser la science. A cette partie de son œuvre se rapportent les deux volumes de *Récits et Lectures Populaires* parus à Brunswick en 1884. Depuis 1877, il collaborait en compagnie de G. Wiedemann à la rédaction des *Annales de Physique et de Chimie de Poggendorf*.

Le nom d'Helmholtz restera attaché au développement de la physique pure et des sciences connexes pendant ces dix dernières années. Ce fut, comme nous l'avons déjà dit, un chef d'école, et ses nombreux élèves, professeurs à leur tour, complètent chaque jour l'œuvre du maître, et la répandent non seulement en Allemagne, mais dans le monde entier. A l'occasion des fêtes du sixième centenaire de la fondation de l'Université de Montpellier, aussi bien que dans tous les congrès scientifiques auxquels il prit part, Helmholtz fut l'objet de distinctions honorifiques particulières. En récompense de ses services, le gouvernement impérial l'avait anobli depuis plusieurs années.

Dans le domaine de la science, le nom de Helmholtz restera comme celui de l'un des plus grands hommes de ce siècle.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 16 Juillet 1894. — Nouvelles recherches sur le chrome. Note de M. Moissan.

En résumé, en utilisant la chaleur produite par l'arc électrique, il est possible de préparer une fonte de chrome en très grande quantité. Par ce procédé, M. Moissan a pu préparer deux carbures, l'un de la formule C^2Cr^3, et l'autre de la formule CCr^3. La fonte ainsi obtenue peut s'affiner, soit par de la chaux fondue, soit par de l'oxyde double de calcium et de chrome. Le métal obtenu dans ces conditions est plus infusible que le platine; il peut se limer, prendre un beau poli, et n'est pas attaquable par les agents atmosphériques. Très peu attaquable par les acides, il résiste à l'action de l'eau régale et des alcalis en fusion.

— Sur deux Orangs-Outangs adultes morts à Paris. Note de M. Milne Edwards.

— Sur le mécanisme des souffles engendrés par l'écoulement de l'air dans les tuyaux.

— Détermination du moment où un écoulement aphone, transformé instantanément en écoulement soufflant, devient sonore dans les différents points du tuyau où s'opère l'écoulement ; par M. Chauveau.

— De la nécessité pour les autruches, et la plupart des oiseaux, d'avaler des corps durs qui séjournent dans la région pylorique de l'estomac, et qui jouent, à l'égard des aliments, le rôle d'organes masticateurs. Note de M. Sappey.

— Sur les acides diméthyl et diéthylamidobenzoylbenzoïque et la diméthylanilinephtaléine. Note de MM Haller et Guyot.

On dissout dans la diméthylaniline étendue de deux ou trois fois son volume de sulfure de carbone, du chlorure d'aluminium. Quelquefois, surtout en hiver, il se forme un précipité cristallin d'une combinaison de chlorure et de diméthylaniline.

Sans se préoccuper de ce précipité, on ajoute de l'anhydride phtalique finement pulvérisé et par petites portions, tant qu'il se manifeste une réaction. On laisse refroidir, on décante la partie supérieure presque uniquement composée de sulfure de carbone, et l'on dissout le résidu d'un aspect goudronneux, dans l'acide sulfurique $\frac{1}{5}$. La solution est traitée par l'ammoniaque étendue, et le précipité qui se forme est essoré. On purifie ce composé par redissolution dans le carbonate de soude, et recristallisation dans l'alcool.

On obtient ainsi l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque, qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes, ou de losanges fusibles à 199°. Son sel de sodium est blanc, pur, soluble dans l'eau et l'alcool. Son éther méthylique est en gros cristaux blanc pur, fusibles à 128°, solubles dans tous les dissolvants.

Si on traite l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque par la diméthylaniline en présence du chlorure de phosphore, on obtient la *diméthylanilinephtaléine*, identique à celle obtenue par Fischer en partant du chlorure de phtalyle ou de l'anhydride phtaléique. Ce mode de préparation donne un rendement de 90 % de la théorie, tandis que celui de Fischer ne donne que 50 %.

La diméthylanilinephtaléine réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique donne de l'acide tétraméthyldiamidotriphénylméthanecarboniqueortho, qui n'est autre que la leucobase du vert malachite orthocarboxylé. Oxydée, cette leucobase régénère la diméthylanilinephtaléine, et ne donne pas de vert. Mais si on éthérifie la fonction carboxylique par l'alcool méthylique, et qu'on oxyde ensuite, on obtient une matière colorante bleue qui passe au violet, puis au rouge fuchsine par une oxydation plus profonde. Cette matière colorante n'a pu être isolée.

Si, au lieu de diméthylaniline, on emploie la diéthylaniline, on obtient l'acide diéthylamidobenzoylbenzoïque, qui est en cristaux jaune fusibles à 180°. Cet acide présente les mêmes propriétés que le dérivé amidométhylé.

— Notes sur quelques variations biologiques du *Pneumobacillus liquefaciens bovis*, microbe de la péripneumonie contagieuse du bœuf. Note de M Arloing.

Ce qui est à constater dans cette note, c'est que le pneumobacille peut présenter deux variétés, dont l'une non liquéfiante, douée de propriétés pathogènes moins actives

— M. Filhol est présenté en première ligne par 31 voix contre 8 attribuées à M. Beauregard, et 1 à M. Houssay, pour la chaire d'anatomie comparée du Muséum.

M. Beauregard est présenté en seconde ligne par 33 voix contre 2 attribuées à M. Houssay, et 1 à M. Jourdan.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Mémoire de M. *Roberto Campana*, professeur à l'Université de Rome, sur « la lèpre ».

M. A Milne-Edwards transmet une lettre par laquelle le Comité d'initiative pour l'érection d'un monument à la mémoire d'Armand de Quatrefages, invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de ce monument, qui aura lieu à Valleraugue (Gard), le 26 Août 1894

— Études sur les actions centrales. Lois générales relatives à l'effet des milieux. Note de M. F.-P. Le Roux.

— Sur les interférences à moyenne différence de marche. Note de M. Meslin

— Inscription autographique directe de la forme des courants périodiques au moyen de la méthode électrochimique. Note de M. Janet.

— Coefficient de self-induction de n fils parallèles égaux et équidistants dont les sections sont réparties sur une circonférence. Note de M. Charles-Eugène Guye.

— Sur l'équation des décharges. Note de M. R. Swyngedauw.

— Séparation et dosage de l'étain et de l'antimoine dans un alliage. Note de M. Mengin.

Cette méthode de dosage est basée sur ce fait, que l'on peut facilement dissoudre les oxydes calcinés, et les réduire par l'hydrogène naissant. La thermochimie confirme ce fait ; en effet, en faisant reagir l'acide chlorhydrique avec l'antimoniate d'antimoine, on a l'équation suivante en présence de l'étain :

$$Sb^2O^4 + 8\ HCl\ (dissous) + 4\ Sn = 2\ Sb + 4H^2O + 4\ SnCl^2\ (dissous) + (4.69 + 4.812 - 248,6 - 8.39,3) = + (37,8)$$

Il est facile d'établir le même calcul pour l'étain. Voici le *modus operandi* : Après avoir calciné les deux oxydes, et en avoir pris le poids, on les introduit dans un verre de bohême avec une plaque ou une balle d'étain pur, de l'eau, et HCl. L'antimoine commence immédiatement à se réduire, et l'étain est transformé en chlorure. On porte au bain de sable, car la réaction se fait beaucoup mieux à chaud (pour 1 gramme 50 à 2 grammes d'oxydes, il faut trois heures environ en liqueur très acide.) Il est bon d'agiter de temps en temps pour renouveler les contacts. On reconnaît que la réaction est terminée, quand on n'aperçoit plus de traces d'oxydes. A ce moment, la liqueur est parfaitement limpide, et le métal réduit, très noir, se précipite rapidement au fond du vase, quand on le retire du feu.

On décante la liqueur, et on lave le précipité avec de l'eau bouillie et refroidie à l'abri de l'air on recueille le précipité sur un filtre qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool, on sèche à l'étuve, puis on pèse. On a ainsi très exactement le poids de tout l'antimoine. Par cette manière d'opérer, l'antimoine ne s'oxyde pas d'une façon appréciable.

Connaissant le poids des oxydes calcinés, on peut facilement, par différence, en ayant celui de l'antimoine, deduire le poids de l'étain.

— Sur les pouvoirs rotatoires variables avec la température. Réponse à M. Colson. Note de M. A. Lebel.

M. Lebel, en réponse à la Note de M. Colson, dit que l'on ne saurait admettre la variation du pouvoir rotatoire comme due à une polymérisation ou à une impureté, et il s'appuie, avec juste titre, sur les phénomènes que présentent les tartrates d'éthyle et de méthyle, et il en conclut qu'il faut admettre un changement interne dans la molécule. Quant à la loi de M. de Guye, à savoir que l'action optique d'un atome est proportionnelle à sa masse, M. Lebel admet qu'il faudrait substituer à la masse la réfraction atomique ; cela mettrait les phénomènes de la polarisation rotatoire sur le même plan que ceux de la réfraction.

(L'hypothèse de M. Lebel paraît plausible, car si l'on s'en rapporte aux acides tartriques, on remarque que l'acide tartrique droit, sous l'influence de la chaleur, devient inactif, et donne de l'acide racémique ; ce dernier est dédoublable en acides droit et gauche ; il est vrai qu'il se produit aussi un acide non dédoublable, surtout si l'on opère à une température inférieure à celle où se produit l'acide racémique. On est donc bien obligé, pour expliquer ces phénomènes, d'admettre que l'acide droit subit une déformation qui produit d'abord l'acide inactif par nature ; cette déformation allant en augmentant avec la température. on obtient l'acide racémique ou l'acide dédoublable ; cela a lieu au moment où justement il se produit un état d'équilibre stable. Cette modification moléculaire est confirmée par la dissymétrie des deux acides cristallisés.)

— Synthèse de l'acide mesoxalique et anosoxalate de bismuth. Note de M. Causse.

L'acide mésoxalique a été obtenu par l'action de l'acide nitrique sur la glycérine, en présence du nitrate de bismuth. Pour cela, on opère de la façon suivante. Dans un mélange de 100 cc. d'acide nitrique D = 1,39, on dissout jusqu'à refus du sous-nitrate de bismuth, en ayant soin d'ajouter au préalable 250 cc. d'une solution saturée de nitrate de potasse ; on chauffe ensuite vers 50° pendant une demi-heure, en présence du même sel. La solution filtrée est additionnée du tiers de son poids de glycérine à 30° B., distribuée dans des ballons de 150 cc. de capacité, remplis à moitié seulement, et chauffée jusqu'à ce que des bulles apparaissent ; à ce moment, le feu est supprimé. La réaction ainsi amorcée débute lentement, mais elle progresse avec rapidité, et devient après quelques minutes extrêmement violente ; du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique se dégagent abondamment, puis la liqueur se trouble, et dépose des petits cristaux brillants, dont la quantité augmente tant qu'il se manifeste un dégagement gazeux.

Lorsque la réaction est terminée, le précipité est séparé du liquide, jeté sur un filtre, soumis à une forte pression entre des doubles de papier Joseph, séché complètement à l'air, lavé ensuite à l'eau distillee jusqu'à élimination des sels étrangers, et enfin desséché à la température ordinaire. Exposés à 50°-60° ils jaunissent, puis charbonnent, si on maintient la température prolongée. L'eau froide est à peu près sans action, mais l'eau chaude les décompose presque complètement. Ce sel répond à la formule C^3HO^6Bi, et présente tous les caractères d'un mésoxalate.

— Contribution à l'étude de quelques acides amidés obtenus par dédoublement des matières protéiques végétales. Note de M. Fleurent.

Dans l'action de la baryte sur les albumines végétales, l'auteur avait remarqué que les équations données par M. Schützenberger, pour les matières protéiques animales, ne convenaient plus, et qu'en conséquence, la rupture de l'équilibre entre les quantités d'ammoniaque, d'acides carbonique et oxalique, devait être due à des réactions secondaires provenant de l'action de la baryte sur les acides glutamique et aspartique, produits par le dédoublement de l'asparagine et de la glutamine contenues dans la molécule protéique originelle.

Or, si l'on fait agir la baryte sur l'acide aspartique, on obtient de l'ammoniaque, et des acides oxalique, acétique et succinique ; l'acide glutamique dans les mêmes conditions donne de l'ammoniaque, mais sans acides carbonique et oxalique.

Ces recherches confirment donc les prévisons de l'auteur, qui avait pensé à une action secondaire de la baryte sur les produits amidés du dédoublement des albuminoïdes. Il résulte en outre de ces

faits, que l'on ne saurait maintenir le groupe des acides amidés. Jusqu'ici, en effet, il était admis que le groupement AzH^2 que ces acides renferment, n'était pas transformable en ammoniaque, or les faits précédents ne permettent pas d'expliquer le dédoublement de l'acide aspartique, avec la formule admise jusqu'à présent.

— Sur quelques dérivés des propylamines. Note de M. Chancel.

Propylidenamine $C^3H^6 = Az - C^3H^7$. Cette base s'obtient par l'action de l'aldéhyde propionique sur la monopropylamine. La réaction est immédiate. Cette amine est un liquide incolore mobile, d'odeur ammoniacale très désagréable, bouillant à 102° sous 760 mil. de pression; sa densité est de 0,84 à 0°; elle est peu soluble dans l'eau.

Par l'action du chlorure d'acetyle sur la monopropylamine, on obtient la monopropylacétamide, qui est un liquide incolore un peu sirupeux, d'odeur faible, distillant à 222°-225° sous la pression ordinaire, sans décomposition.

On obtient d'une façon analogue la dipropylacétamide, en remplaçant la mono par la di-propylamine.

Par l'action de l'oxychlorure de carbone sur la dipropylamine, on obtient la tetrapropyline, qui est un liquide légèrement sirupeux, d'odeur aromatique rappelant la menthe, de saveur brûlante. Elle bout à 258° sous 755 mil. de pression; sa densité est 0,90 5 à 0°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le benzène.

— Sur divers points de l'anatomie de l'Orang-Outang. Note de MM. J. Deniker et Boulart.

— Sur l'appareil génital mâle de l'Orang-Outang. *Simia satyrus* (Linn.) Note de M. E. de Pousargues.

— Sur l'ostéologie des orangs-outangs. Note de M. Delisle.

— Recherches sur l'excitabilité des muscles rigides, et sur les causes de la disparition de la rigidité cadavérique. Note de M Tissot.

— Mécanisme physiologique de la ponte chez les insectes orthoptères de la famille des acridies. — Rôle de l air comme agent mécanique et fonctions multiples de l'armure génitale. Note de M J. Kunckel d'Herculaïs.

— Conditions du développement du rougeot sur les feuilles de vigne. Note de M. Renault.

D'après l'auteur, le developpement du rougeot serait dû à l'humidité, grâce au manque d'air et de lumière provoqué par la réunion des sarments en faisceau. Il suffirait d'aérer le cep pour éviter le retour de cette maladie.

— Sur l'*Aureobasidium vitis*, parasite de la vigne. Note de MM. Viala et Bayer.

— Sur des ivoires sculptés provenant de la Station quaternaire de Brassempouy. Note de MM. Piette et de Laporterie.

Les fouilles faites à Brassempouy (Landes), dans la Grotte du Pape, et dans l'avenue bordée de rochers abrupts qui y mène, ont mis à jour des fragments de statuettes humaines, en ivoire, qui gisaient à côté de foyers épais, dans une terre jaune argileuse mêlée de cendres, au milieu d'ossements nombreux de rhinocéros, de mammouths, d'aurochs, de cheval, et d'hyène.

— Sur les tremblements de terre de Constantinople. Extrait d'une lettre de M. Moureaux.

— M. Mascart présente une publication de M. Rux : sur la « Répartition de la pression atmosphérique sur l'Océan Atlantique septentrional, d'après les observations de 1870 à 1889. »

— M. Léopold Hugo adresse une Note « Sur la disposition apparente de l'anneau stellaire des Gémeaux ».

Séance du 23 Juillet. — M. G. Darboux, au nom du Comité du jubilé de M. Hermite, fait hommage à l'Académie de la médaille fondue en l'honneur de ce confrère, et d'un exemplaire de la brochure qui a été publiée à l'occasion de ce jubilé.

— M. E. Picard fait hommage à l'Académie du premier fascicule du tome III de son traité d'analyse.

— Sur les photographies de la Lune obtenues au grand Equatorial coudé de l'Observatoire de Paris, par MM. Lœwy et Puiseux.

— Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates, par M. C. Friedel.

Si on fait réagir à haute température du sulfure de phosphore sur le fer, on obtient de nouveaux sulfophosphures, correspondant, parmi les composés oxygénés, aux sels de l'acide hypophosphorique.

Pour obtenir ces composés, on chauffe dans un tube en verre fermé à la lampe, de manière à ne pas dépasser 20 à 25 cm. Ce tube est introduit dans un autre tube en fer, et l'on verse pardessus le tube en verre du sable fin, que l'on tasse soigneusement, jusqu'à ce que la gaine en fer soit remplie, et on bouche cette gaîne.

Si celle-ci est assez longue et a 60 cm., on peut se servir d'un bouchon de liège. On peut chauffer le tout jusqu'au rouge, en n'appliquant le feu qu'à la partie centrale.

Lorsqu'on retire les tubes en verre de la gaine, ils sont entièrement recouverts de grains de sable incrustés, mais à part cela ils sont intacts, et l'intérieur est inattaqué. Quand on emploie le sulfure de phosphore, on a de la peine à isoler les produits formés, il est préférable de mélanger du soufre et du phosphore rouge soigneusement lavé à l'eau et à l'alcool; on obtient le plus habituellement de cette manière le sulfophosphure à l'état cristallisé et pur. Pour être certain de la pureté, il est utile de traiter par une lessive de soude étendue, qui attaque plus facilement le sulfure de phosphore que le sulfophosphure, ou bien de chauffer jusqu'au rouge dans un tube fermé par un bout; le sulfure de phosphore distille et se condense sur les parois; le sulfo, quand il est chauffé à l'abri de l'air, résiste à ce traitement.

Le thiohypophosphate de fer $Ph^2S^6Fe^2$ se présente en lamelles hexagonales d'un gris noir, ressemblant au fer oligiste ou au graphite. Les lames sont brunes par transparence. Elles sont attaquables par l'acide nitrique seul, et encore mieux par cet acide avec addition de chlorate de potasse.

Le *thiohypophosphate d'aluminium* s'obtient en chauffant 1 gr. 5 d'aluminium, 5 gr. de soufre, et 2 gr. de phosphore rouge bien sec. On obtient ainsi une matière blanche, un peu brunâtre par places, en lamelles cristallines allongées, transparentes, agissant sur la lumière polarisée et s'éteignant en long. Cette matière se ternit rapidement à l'air, et est décomposée par l'eau avec dégagement de H^2S.

Le *thiohypophosphate de zinc* s'obtient de même en lamelles cristallines d'un jaune très pâle. Le zinc est de tous les métaux celui qui se prête le moins à cette opération.

Le *thiohypophosphate de cuivre* est en petites aiguilles rayonnant de l'axe à la surface, et qui agissent fortement sur la lumière polarisée, s'éteignant dans le sens de la longueur. La forme cristalline n'a pu être déterminée.

Le *thiohypophosphate de plomb* s'obtient en chauffant 2 gr de plomb, 2 gr de phosphore rouge, et 5 gr. de soufre. Ainsi préparé, on a une masse cristalline orangée qui attire fortement l'humidité de l'air. Chauffée avec de l'eau, la masse dégage H^2S, au bout d'un certain temps, l'attaque cesse, et on obtient une poudre cristalline orangée agissant fortement sur la lumière polarisée. La forme cristalline n'a pu être déterminée, mais sur des grains cristallins présentant des faces brillantes et multiples, on a mesuré un angle de 76°5 à 77°.

Le *thiohypophosphate d'argent* a été préparé en chauffant 2 gr. 16 d'argent, 1 gr. 92 de soufre, et 0,62 de phosphore rouge. On a ainsi obtenu une masse cristalline jaune de soufre, brunissant lorsqu'on la chauffe, et qui au rouge brûle en laissant une matière brune cassante.

Le *thiohypophosphate de mercure* ; 6 grammes de mercure, 1 gramme de phosphore, et 3 grammes de soufre ayant été chauffés ensemble, ont donné une masse cristalline jaune de soufre. Les lames cristallines, facilement clivables, agissent fortement sur la lumière polarisée, et montrent en lumière convergente, un système d'anneaux excentrés. L'eau les attaque lentement à l'ébullition avec dégagement de H^2S ; avec la potasse, l'attaque est plus rapide, et il reste un résidu de sulfure de mercure. On peut sublimer ce corps dans le vide, en opérant avec précaution en présence d'un excès de sulfure de phosphore. La matière noircit peu à peu à la lumière ; si l'on emploie un excès de mercure, on obtient des produits colorés en rouge par places, sans doute par suite de la présence de cinabre.

Le *thiohypophosphate d'étain* $Ph^2S^6Sn^2$ et Ph^2S^2Sn. En employant 2 gr. 36 d'étain, 1 gr. 92 de soufre, et 0,62 de phosphore, on obtient des lamelles cristallines jaune-orangé que l'eau à l'ébullition attaque en dégageant H^2S. Avec la potasse légèrement étendue d'eau, le produit se dissout assez rapidement et complètement ; c'est la meilleure manière de le dissoudre, pour le soumettre à l'analyse.

Si on emploie 1 gr. 18 d'étain, 1,92 de soufre, et 0,62 de phosphore, on obtient une masse cristalline fondue, rayonnée, brun-jaunâtre, s'altérant à l'air en devenant opaque et jaune, et en dégageant H^2S. Ce dernier composé est le dérivé stannique, le précédent étant le dérivé stanneux.

Ces corps sulfophosphorés peuvent donc être considérés comme des thiohypophosphates ayant pour formule :

```
       S
Ph ⟨— S ⟩M''
       S
      /
PhS  ⟨S⟩M''
      S
```

Berzélius avait bien obtenu des composés analogues, par l'action des sulfures de phosphore sur les sulfures métalliques, mais ces composés répondaient aux formules

$$Ph^2S^2M'' ; Ph^2S^5M''^2 ; Ph^2S^7M''^2$$

— Sur deux menhirs trouvés dans les bois de Meudon, par M. Berthelot.

Ces deux menhirs ont été découverts par M. Berthelot près de la fontaine des Lynx, autrement dite de Sainte-Marie, au-dessus de Fleury, au carrefour de la Garenne, dans l'intérieur de la Forêt de Meudon. Ils n'étaient pas indiqués sur la carte des monuments mégalithiques publiée par la Commission archéologique des Gaules. Le principal de ces menhirs est une table de grès à peu près triangulaire, dressée verticalement sur l'une de ses tranches, et tronquée au sommet. Elle est haute de 2m5, et large à la base de 2m5, au sommet de 0m65 environ. Elle est épaisse de 0m60, à la base de 0m50 un peu au-dessous du sommet où elle se rétrécit brusquement jusqu'à 0m30. Le sommet tronqué est constitué par un petit parallélogramme horizontal de 0m65 sur 0m30 environ. L'orientation de la pierre, c'est-à-dire le plan vertical passant entre les deux faces dressées, est celle du Levant, de sorte que les deux faces verticales sont dirigées, l'une vers le Nord, et l'autre vers le Midi. Ces divers caractères rappellent ceux des menhirs trouvés en bien des endroits de la France. En avant de ce menhir s'en trouvait un autre plus petit et renversé, de forme pentagonale irrégulière ; il avait glissé sur la meulière plate qui le calait. Sa plus grande dimension est de 2 mètres, entre deux angles opposés ; on mesure 1m80 à la base. L'épaisseur est la même que celle du premier.

L'existence de ces menhirs dans le bois de Meudon, doit être rapprochée de celle du dolmen de grès découvert, il y a quarante ans environ, dans l'avenue du château de Meudon, et qui se trouve aujourd'hui sur la terrasse, ainsi que des ateliers de l'âge de pierre, signalés dans le bois de Clamart par M. Rivière. L'endroit où gisent ces menhirs est intéressant ; c'est une région remplie de sources, résultant du drainage de la plaine de Chatillon, et arrêtées au niveau de la couche d'argile imperméable. Elles alimentent des étangs artificiels de Trivaux, de Chalais, de Villebon. Ces sources ont dû attirer l'attention des habitants de la contrée sur le point où ils érigèrent autrefois les deux menhirs en question.

— MM. de Bussy et Maurice Lévy sont nommés membres de la Commission de vérification des comptes.

— Sur la réduction d'un système différentiel quelconque à une forme complétement intégrable.

— M. Béraud adresse une nouvelle série de couleurs de cobalt, destinées à la peinture sur porcelaine.

— M. Brcié adresse de Vickovar (Autriche-Hongrie) une Note relative à un mode de traitement des vignes phylloxérées.

— M. le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et Telégraphes, invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour la chaire de constructions civiles actuellement vacante au Conservatoire des Arts et Métiers.

— Sur le pouvoir inducteur spécifique du verre Note de M. Beaulard.

— Sur l'électrolyse du sulfate de cuivre Note de M. Chassy.

Si l'on électrolyse du sulfate de cuivre à chaud, on obtient dans un grand nombre de cas, un dépôt rouge violacé remarquable. A 100° par exemple, avec une densité de courant d'environ un centième d'ampère par centimètre carré, une solution saturée de sulfate de cuivre pur donne sur une électrode en platine un beau dépôt rouge qui, examiné au microscope, représente de magnifiques cristaux d'un rouge vif, dont les formes dérivent du cube et de l'octaèdre. Ce dépôt rouge est du sous-oxyde de cuivre.

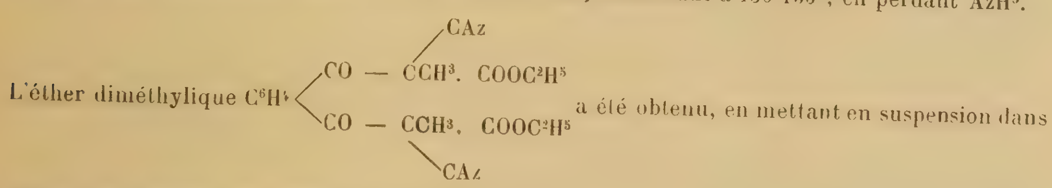
— Sur l'acier manganèsé. Note de M. Le Chatelier.

Dans ses recherches sur l'alliage de manganèse et de fer à 13 °/° de Mn. l'auteur avait remarqué certaines anomalies dans sa résistance électrique. Ces variations sont dues à une transformation allotropique de l'alliage, décrite par M. Haldfield. L'une de ces formes est magnetique, et l'autre ne l'est pas. Si l'on recuit du métal non magnétique vers 500°-650° il devient magnétique, ce dernier pour se retransformer en métal magnétique en le chauffant à 800° ou au-dessus, et le refroidir assez rapidement pour empêcher la transformation inverse.

— Sur l'éther métaphtalodicyanacétique. Note de M Locher.

On prépare cet éther de la façon suivante : 16 gr. 2 d'éther cyanacétique sodé, sec et bien pulvérisé, sont mis en suspension dans 65 gr. d'éther anhydre. On ajoute 6 gr. 15 de chlorure d'isophtalyle dans 15 gr. d'éther, et l'on abandonne le tout 24 heures, en agitant de temps en temps. On achève comme pour le dérivé para. L'éther paraphtalodicyanocétique cristallise en aiguilles blanches microscopiques fondant nettement à 191°-192°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, et soluble dans les autres dissolvants organiques. C'est un acide bibasique.

On a préparé le sel diargentique, qui est en poudre amorphe insoluble dans l'eau, noircissant à la lumière, le sel cuivrique qui est vert, le sel ferrique qui est brun-rougeâtre, le sel ammoniacal qui est une poudre blanche cristalline soluble dans l'eau, et fondant à 130-133°, en perdant AzH^3.



a été obtenu, en mettant en suspension dans un ballon une molécule de dérivé diargentique bien sec et pulvérisé, avec 20 cc. d'alcool méthylique ; on y ajoute 2 molécules d'iodure de méthyle, et on chauffe une heure au bain-marie. On obtient après évaporation d'une partie de l'alcool un produit cristallisé en aiguilles fines blanches microscopiques fondant à 188°. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, soluble dans les dissolvants organiques

$$\text{La dihydrazone } C^6H^4 \begin{cases} \overset{\displaystyle Az - AzH - C^6H^5}{\|} \\ C - CH\,(CAz)\,COOC^2H^5 \\ C - CH\,(CAz)\,COOC^2H^5 \\ \underset{\displaystyle Az - AzH - C^6H^5}{\|} \end{cases}$$

s'obtient comme celle du derivé para, en opérant au sein du chloroforme. C'est un corps cristallisé en aiguilles blanches microscopiques rougissant à l'air : elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans tous les dissolvants organiques ; elle fond à 260-261°. Elle est décomposée par l'eau, les alcalis, et les acides. L'auteur a cherché à préparer le dérivé monocyanacétique, mais il n'y est pas parvenu, malgré les différents procédés employés, ce corps lui a paru très instable.

— Combinaisons organo-métalliques du bornéol, du camphre monochloré, avec le chlorure d'aluminium. Note de M. Perrier.

Borneol et chlorure d'aluminium. Pour obtenir ce corps dans de bonnes conditions, on opère de la façon suivante : Dans un ballon de 150 centimètres cubes, contenant 10 grammes de bornéol (2 mol.), dissous dans 40 centimètres cubes de sulfure de carbone, on ajoute 8 grammes de chlorure d'aluminium, (une molécule) La combinaison s'effectue à la température ordinaire avec un abondant dégagement de chaleur. On achève la réaction, en chauffant au bain-marie avec un réfrigérant ascendant pendant une demi-heure environ. Il s'est formé une liqueur rouge foncé parfaitement limpide qui, par refroidissement, laisse cristalliser le nouveau produit. Il se présente en petites lamelles hexagonales rouges, ou bien

en cristaux volumineux; la coloration rose est due à des impuretés, et à l'action de la lumière. Ce produit est très altérable à l'air; le benzène, le toluène, et le chloroforme le décomposent à chaud, avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'eau le décompose assez vivement, en donnant une solution de chlorure d'alumine, et régénérant le bornéol. L'analyse attribue à ce corps la formule $(C^{10}H^{18}O) 2Al^2Cl^6$. Le camphre et le chlorure d'aluminium donnent un produit analogue. On emploie 10 grammes de camphre (2 mol.), 100 grammes de sulfure de carbone, 9 grammes de chlorure d'alumine.

La combinaison est très altérable à l'air; la lumière la colore en rouge; elle se présente parfois en petites lamelles, mais le plus souvent en grandes lamelles. L'eau la décompose en régénérant le camphre. L'analyse conduit à la formule $(C^{11}H^{16}O)^2 Al^2Cl^6$.

Le camphre monochloré fondant à 97° se combine aussi au chlorure d'aluminium, et donne un produit cristallisé en petites lamelles nacrées blanches, très altérables à l'air, et décomposables par l'eau. Sa formule est $(C^{10}H^{15}ClO) 2Al^2Cl^6$.

Le perchlorure de fer donne des combinaisons analogues.

— Sur un acide nouveau, l'acide isocampholique. Note de M. Guerbet.

Dans la préparation de l'acide campholique par le procédé de M. Montgolfier, on obtient en même temps un nouvel acide, l'acide isocampholique. Pour isoler cet acide, on se base sur la propriété que possède l'acide campholique de ne pas s'éthérifier, quand on le traite par l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool absolu, tandis que l'acide isocampholique dans les mêmes conditions s'éthérifie. En conséquence, on prépare l'éther de ce dernier acide, puis on saponifie par la potasse alcoolique la portion qui distille entre 215° et 240°, on transforme l'acide isocampholique en sel de chaux, que l'on fait cristalliser dans l'alcool absolu. On le transforme de nouveau en éther éthylique, puis on purifie par distillation fractionnée. L'éther passe entre 224° — 234°. Après quatre rectifications environ, la moitié du produit passe entre 228°-229°. On saponifie cet éther, on sèche sur le chlorure de calcium, et on distille sous pression réduite. L'acide obtenu est un liquide incolore, de consistance huileuse, d'odeur désagréable, et rappelant un peu celle de l'acide valérianique. Il bout à 180-181° sous 6 mm 5 de mercure, et à 250°-257°, avec décomposition partielle à la pression ordinaire. Sa densité est 0,9941. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 24, 38$ une molécule par litre d'alcool. Il est presque insoluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther, il ne fixe pas Br; ses sels cristallisent sans difficulté, soit dans l'eau, soit dans l'alcool, ou dans l'éther.

L'éther méthylique de cet acide est un liquide incolore huileux, bouillant à 216°-218°, ayant pour densité 0,9591 à 0°.

L'éther éthylique, liquide incolore huileux d'odeur désagréable, a une densité égale à 0,9477 à 0°.

L'acide isocampholique, obtenu en chauffant à 210° pendant six heures l'isocampholate d'ammoniaque, est en paillettes nacrées assez solubles à chaud, insolubles à froid dans l'eau, se dissolvant au contraire très facilement dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 216°.

— Action du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée. Note de M. Barral.

En chauffant à 130°-140° un mélange de 1 molécule de quinone et de 2 molécules de pentachlorure de phosphore, on obtient, si l'on a eu soin d'ajouter un peu de trichlorure, au bout de 24 à 30 heures, un solide blanc cristallisé en gros prismes clinorhombiques fusibles à 159°-160°, répondant à la formule C^6Cl^8. Ce corps, chauffé à 200°, se décompose au-dessus de cette température en chlore et benzène hexachloré; en présence de pentachlorure de phosphore, la décomposition a lieu à une température inférieure; c'est pour cela que M. Græbe n'a obtenu que du benzène hexachloré, en chauffant à 180° du chloranile avec du pentachlorure de phosphore.

Chauffé plusieurs heures au bain-marie, ce bichlorure de benzène hexacloré se transforme en quinone tétrachloré. Voici les rapports de constitution entre ce corps, la quinone, et le chloranil :

Para-bichlorure de benzène hexachloré	Quinone tétrachlorée	Quinone
CCl^2	C = O	C = O
ClC / \ CCl	ClC / \ CCl	CH / \ CH
ClC \ / CCl	ClC \ / CCl	CH \ / CH
CCl^2	CO	C = O

Le chloranile est une dicétone chlorée, et la quinone une dicétone.

— Sur l'essence de Pélargonium de la Réunion. Note de MM. Barbier et Bouveault.

MM. Bertram et Gildmeister ont, de leurs recherches, déduit l'identité des trois alcools isomères : Lemonol (Geraniol), de l'essence d'Andropogon Schœnanthus, l'alcool $C^{10}H^{18}O$ de l'essence de Pelargonium, et le Rhodinol de l'essence de Roses. Les expériences suivantes permettent de croire que les deux chimistes allemands se sont trompés.

L'essence de Pélargonium brute, soumise à la distillation, donne d'abord des produits distillant à basse température et d'odeur désagréable; puis, les trois quarts passent entre 90°-125° avec un point d'arrêt à 115°. Il reste un résidu visqueux, qui est un mélange des éthers d'un alcool semblable à celui qui forma la partie principale. L'essence brute a été au préalable saponifiée par la potasse brute, pour décomposer les éthers qu'elle contient.

La rectification dans le vide du liquide saponifié donne $\frac{1}{20}$ au-dessous de 80°; $\frac{1}{8}$ de 80° à 100°, $\frac{3}{4}$ bouillant à 115°-116°; la portion 100°-115° disparaît complètement pendant la rectification.

La portion bouillant de 115° à 116° possède la même composition que celle passant de 80° à 100°, et répond à la formule $C^{10}H^{18}O$. La partie principale distillant à 115°-116° possède une densité à 0° de 0,8866, et dévie de — 12°,28' sous une épaisseur de 20 centimètres, le plan de polarisation de la lumière polarisee. Ce composé possede une forte odeur de roses; les auteurs le dénomment provisoirement *Rhodinol du Pelargonium.* Son acétate bout à 120° sous 10mm de pression. Le rhodinol régénéré de cet acétate ne dévie plus que de — 7°,12, et a la même densité que le produit primitif.

La partie distillant de 80° à 100 a de grandes ressemblances avec le licaréol ; traité par l'anhydride acetique, il est en grande partie inattaqué, et donne un hydrocarbure bouillant entre 60°-80° dans le vide, et un éther acétique bouillant vers 120°.

La partie distillant entre 90°-95° est une acétone dont l'oxime bout à 135°-140°, sous 10mm. De cette oxime, on régénère l'acétone, qui d'après les chiffres de l'analyse et les nombres donnés par l'absorption de l'acide bromhydrique gazeux et sec, répond à un mélange de deux corps qui seraient l'un, une acétone saturée dont la formule $C^{10}H^{18}O$ en ferait un isomère, ou le même corps que le menthène, et l'autre $C^{10}H^{16}O$, serait une acétone non saturée différente peut-être de la pulégone.

Le mélange des deux corps fournit par oxydation, de la diméthylacétone et de l'acide diméthyadipique-β-$C^7H^{12}O^4$ fusible à 84°. L'alcool qui accompagne cette acetone bout à 117° sous 10mm, possède une odeur indistincte, et est identique au licarhodol, tandis que l'alcool primitif serait du licaréol qui, par oxydation, donne de l'acide térébique fusible à 174°.

Les acides provenant de la saponification de l'essence brute sont l'acide acétique, isobutyrique, isovalérianique, tiglique, et un acide contenu en petite quantité, bouillant à 250°, probablement $C^9H^{15}CO^2H$. On a, en outre, isolé un corps liquide coloré en bleu, bouillant à 165°-175° sous 10mm, qui semble être l'éther-oxyde $(C^{10}H^7)^2O$. Les portions bouillant en dernier lieu laissent déposer une substance fusible à 63° et cristallisée, qui semble être un stéaroptène.

— Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse en présence de l'acide chlorhydrique. Note de M. Favre.

Si on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et d'alcool, on obtient des éthers monochlorés. Avec l'aldéhyde formique, on obtient des produits analogues à ceux dérivés de l'aldéhyde éthylique. En traitant ces éthers par un léger excès d'alcool, pendant deux ou trois heures, et chauffant au réfrigérant ascendant, on obtient des formols.

Par cette méthode, on a obtenu l'oxyde de méthyle chloré $CH^2ClO.CH^3$, et le formol diméthylique $CH^2(OCH^3)^2$; l'oxyde d'éthyle et de méthyle chloré $CH^2Cl.O.CH^2.CH^3$, et le formol diéthylique $CH^2(OC^2H^3)^2$, ainsi que les dérivés propyliques analogues.

— Sur l'existence de l'eau oxygénée dans les plantes. Note de M. Bach.

L'auteur a exposé une nouvelle hypothèse de la fonction chlorophyllienne. D'après lui, 3 molécules d'acide carbonique hydraté entrent en réaction pour donner 1 molécule d'aldéhyde formique et 2 molécules d'acide percarbonique hydraté CO^4H^2. Ce dernier se décomposerait à son tour en eau et oxygène en engendrant, comme produit intermédiaire, de l'eau oxygénée. (Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1893 et août 1894.)

— Sur la presence de plusieurs chlorophylles distinctes dans une même espèce végétale. Note de M. Etard.

Ayant fait un extrait sulfocarbonique, et un extrait alcoolique de luzerne desséchée à l'ombre, l'auteur a constaté dans le premier une chlorophylle qu'il nomme *Mécagaphylle* α. C'est un corps donnant 0,88 de cendres, soluble avec un dichroïsme rouge dans l'acide acétique glacial, insoluble dans le pentane, plus dense que l'eau, insoluble dans la potasse *concentrée*, elle se dissout dans les alcalis très étendus, d'où les acides et le sel marin la précipitent; c'est un acide très faible. En solution ammonio-potassique, elle réduit le nitrate d'argent. Sa formule serait $C^{28}H^{45}AzO^4$. Outre cette chlorophylle, l'auteur en a isolé encore trois autres qu'il décrira plus tard.

— Recherches sur les causes de la toxicité du sang. Note de MM. Manet et Bosc.

— Sur la structure de la membrane de Corti. Note de MM. Cogne et Connieu.

— Sur les métamorphoses de la *Cecidomyia destructor* (Say.) et sur le puparium ou l'enveloppe de sa larve, avant la transformation en chrysalide. Note de M. Laboulbène.

— Sur l'origine des sphères directrices. Note de M. Guignard.

M. Karsten a cru pouvoir conclure de ses recherches que, dans le Psilotum triquetrum, les centrosomes proviennent des nucléoles. M Guignard, à la suite de ses recherches, dit que le Psilotum rentre dans la règle générale qu'il a fait connaître chez les plantes. Les divergences d'opinion, quant à l'origine des sphères directrices, proviennent surtout de la façon spéciale dont les nucléoles se comportent pendant la division des cellules du tissu sporagène; ces nucléoles ne sont pas l'origine des centrosomes.

— Les tubercules radicaux de l'arachide. Note de M. Lecomte.

— Influence de la distribution de l'humidité dans le sol sur le développement de la chlorose de la vigne en sol calcaire. Note de M. Houdaille et Mazade.

— Sur une perturbation magnétique. Note de M. Moureaux.

— M. Peutek Ignatz adresse la description et la photographie d'un support destiné à l'étude des grandes lentilles de verre.

— M. Ch. Lester Léonard adresse une série de photomicrographies relatives aux mouvements amiboïdes des corpuscules blancs du sang.

Séance du 30 juillet. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le tome CXVII des *Comptes rendus* est en distribution au secrétariat.

— Conditions propres à faire varier la production et la perception des souffles dans les tuyaux qui sont le siège d'un écoulement d'air, par M. Chauveau.

— Sur les dernières phases géologiques et climatériques du sol barbaresque. Note de M. Pomel.

Au point de vue géologique, on peut résumer ainsi les observations consignées dans cette Note :

1° Les premiers temps quaternaires en Berbérie ont été marqués par le développement maximum du régime des grandes nappes d'eau douce et des formations alluvionnaires ;

2° Un encroûtement travertineux, sous l'action d'une extrême sécheresse, a produit une carapace peu épaisse, mais générale, à la surface des atterrissements alluvionnaires, depuis le rivage atlantique jusqu'à celui des Syrtes ;

3° Une immersion de cette zone encroûtée, le long du rivage actuel, a dû mettre un terme à cette phase de sécheresse ;

4° L'émersion de cette zone a produit une longue et étroite bande de plages maritimes, depuis Zargis jusqu'au delà de Tanger, attestant à cette époque l'existence du détroit de Gibraltar.

Au point de vue climatérique, on peut faire les remarques suivantes :

1° La phase la plus ancienne a été marquée par un régime pluviométrique excessif ;

2° Cette phase a été suivie d'un autre régime sec excessif ;

3° Une submersion partielle de la côte a mis fin à ces phases de climat excessif ;

4° Après l'émersion de la même zone, et la production du cordon de plages marines, il y a eu une phase transitoire, d'abord encore assez humide pour remplir les dépressions sahariennes ;

5° Puis le climat est allé sans cesse ou par alternatives, en se détériorant, finissant par ne plus compenser l'évaporation par les chutes pluviales, pour transformer enfin les cuvettes d'eaux saumâtres à *cardium edule*, en véritables fonds plus ou moins desséchés et salés des chotts et des sebkhas ;

6° La reconstitution des anciens bassins ne s'est pas encore opérée par une alimentation nouvelle, et le régime actuel paraît encore sous l'influence des mêmes conditions climatériques peu améliorées.

— Rapport sur un Mémoire de M. Bigourdan, intitulé : « *Sur la mesure micrométrique des petites distances angulaires célestes, et sur un moyen de perfectionner ce genre de mesure* », par M. Wolf.

— Le Conseil général des Facultés de Lyon invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de la statue de Claude-Bernard, qui aura lieu à Lyon le 28 octobre prochain.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Mémoire de M. Malvy : « *Sur les polygones réguliers* ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, « *l'Annuaire de l'Ecole Polytechnique pour* 1894 ».

— Sur la théorie des formes différentielles quadratiques. Note de M. Wladimir de Tannenberg.

— Sur l'intégration de certains systèmes d'équations aux dérivées partielles du premier ordre impliquant plusieurs fonctions inconnues. Note de M. Riquier.

— De l'absorption de la lumière dans les milieux isotropes et cristallisés. Note de M. Moreau.

— Contribution à l'étude de la structure des aciers. Note de M. Osmond.

Il résulte de cette Note que l'impossibilité d'isoler pour l'analyse les divers constituants de l'acier, ne permet pas de les définir tous avec une précision suffisante. Il n'en reste pas moins acquis que l'étude de la structure fournit, surtout pour les aciers de moyenne dureté qui sont les plus importants, des renseignements souvent très précis :

Sur la température maximum du chauffage ;

Sur la température à laquelle on fait la trempe ;

Sur la vitesse du refroidissement.

On peut, avec ces renseignements, indépendamment de toute interprétation théorique, reconstituer après coup et corriger en conséquence, s'il y a lieu, le traitement auquel l'acier a été soumis. Il est toujours utile de fixer les observations par la photographie. Les grossissements de 800 diamètres sont souvent nécessaires, et généralement suffisants pour les détails.

— Réfractomètre à cuve chauffable. Application à la mesure des corps gras. Note de M. Féry.

— Sur la constitution du rhodinol de l'essence de Pélargonium. Note de MM. Barbier et Bouveault.

La portion principale de l'essence de Pélargonium est un liquide huileux incolore, à forte odeur de roses, distillant à 115°-116° sous 10^{cm} de pression. On a donné ses principaux caractères dans une précédente Note. Pour établir la constitution de ce corps, les auteurs ont d'abord essayé d'en préparer la phénylméthane, mais le produit ne donne que de la diphényline. C'est un alcool primaire donnant un aldéhyde, et un acide de même condensation de carbone. L'aldéhyde bout de 105° à 108°, mais il est impossible de le séparer de l'excès d'alcool qui l'accompagne. Il possède une odeur de menthe et de citron. L'oxime bout à 140°-150. Le nitrite que l'on en obtient par l'action de l'anhydride acétique bout à 112°-113°. Ce nitrite répond à la formule $C^{10}H^{15}Az$, par conséquent l'aldéhyde est $C^{10}A^{16}O$. Ce nitrite fixe une molécule de brome en solution chloroformique.

L'acide est huileux, a une forte odeur d'acide gras, bout à 149°-150° sous 10^{m}, il a pour composition $C^{10}H^{16}O^2$, il fixe en solution chloroformique une molécule de brome. C'est un acide bibasique, qui donne une anilide cristallisée soluble dans l'alcool, fondant à 206°-207°. Avec l'anhydride acétique, il donne un anhydride bouillant à 180° dans le vide, et répondant à la formule $C^7H^{10}O^3$;

Cet acide paraît être un acide α-méthyladipique.

L'alcool du Pelargonium, contrairement à ce qui se passe avec ses isomères, ne donne que peu d'hydrocarbure terpénique, quand on le chauffe avec le bisulfate de potassium ; de plus, il n'est attaqué qu'à chaud par HCl. L'éther chlorhydrique donne, avec l'acétate de potasse, un acétate, tandis que les chlorhydrates de ses isomères, donnent dans les mêmes conditions un terpène ; le produit obtenu à l'aide du perchlorure de phosphore se conduit de même.

En conséquence, le rhodinol du Pélargonium est un alcool primaire répondant à la formule

$C^{10}H^{18}O$, ne possédant qu'une liaison éthylénique, ainsi que le prouve l'action du brome sur son éther acétique, sur l'acide monobasique qu'il donne par oxydation, et sur le nitrite de ce dernier. C'est donc un composé cyclique. L'existence du pouvoir rotatoire implique la présence d'un carbone asymétrique, et sa transformation en acétone et acide diméthyladipique-α permet d'admettre provisoirement la formule suivante :

```
                                          II. CH³  CH³
   I. CH³  CH³                                 \  /
        \  /                                    ||
         C                                      CO
         ||                                     ||
         C                                     COOH
   CH²  /  \  CH²      + O² = H²O =      CH²  /  \  CH³
       |    |                                |    |
   CH²  \  /  CH. CH²OH                  CH²  \  /  CH³ COOH
         CH²                                   CH²
```

— Action du chlorure de thionyle (acide chlorosulfureux) sur quelques composés minéraux et organiques. Note de M. CH. MOUREU.

Le chlorure de thionyle $SOCl^2$, chlorure acide correspondant à l'acide hypothétique $SO\langle{}^{OH}_{OH}$ a été employé par Michaelis dans la préparation des thionamines $SO = AzR$, au moyen des amines primaires ; MM. Béhal et Auger ont reconnu qu'en réagissant sur l'acide acétique, il donne du chlorure d'acétyle. Il a paru intéressant à M. Moureu de rechercher quel serait son mode d'action sur quelques composés particuliers, tant minéraux qu'organiques, renfermant des groupes OH. Dans le présent travail, ce savant chimiste a examiné l'action du chlorure de thionyle sur les acides minéraux, sur les acides oxalique, formique, et sur les aldoximes. Dans ces conditions, le chlorure de thionyle se conduit, soit comme agent déshydratant, à la façon de l'anhydride acétique (aldoximes), soit comme de l'acide sulfurique (acides oxalique et formique), soit enfin comme agent chlorurant à la manière des chlorures de phosphore (acides minéraux). Il fournit, en effet : 1° Avec les acides minéraux, les chlorhydrines correspondantes (mono-chlorhydrine et pyrodichlorhydrine avec l'acide sulfurique) ; 2° Avec les aldoximes, il donne les produits immédiats de deshydratation, c'est-à-dire les nitrites ; c'est donc une méthode de préparation de ces derniers. Quant aux acides oxalique et formique, ils donnent les mêmes produits qu'avec l'acide sulfurique. C'est-à-dire que ces acides se décomposent en acide carbonique, oxyde de carbone pour le premier, et oxyde de carbone pour le second. Toutes ces réactions sont accompagnées d'un abondant dégagement de HCl et de gaz sulfureux à volumes égaux. (Il va sans dire qu'avec les oxalates, il y a formation d'un chlorure métallique.)

— Sur la stabilité des solutions aqueuses de bichlorure de mercure. Note de M. BÜRCKER.

Il résulte de cette Note : que les solutions de bichlorure de mercure, préparées avec l'eau ordinaire, additionnée d'une faible proportion de HCl, ne subissent que des altérations insignifiantes, lorsqu'elles sont conservées au contact de l'air et de la lumière ; elles sont inaltérables, lorsqu'elles sont soustraites à l'action de cette double influence.

L'acide tartrique ajouté à la dose de 0,50 par litre à une solution de un millième exerce la même action que HCl.

Enfin le carmin d'indigo n'exerce aucune action décomposable sur les solutions acides de bichlorure, lorsqu'elles sont préparées à l'aide de l'eau distillée, même lorsqu'elles restent exposées à l'action de la lumière.

— L'oxydation des moûts. Note de M PETIT.

D'après les recherches de notre collaborateur, M. Petit, l'on obtient une oxydation et une oxygénation suffisantes, en injectant à chaud ou à froid un volume de 750 litres d'air par hectolitre de moût avec une vitesse d'environ 110 litres par minute. L'oxydation porte à la fois sur le houblon et sur le moût lui-même.

— Mécanisme de l'influence des substances toxiques agissant à titre de causes secondes dans la genèse de l'infection. Note de MM. CHARRIN et DUCLERT.

— Sur des lois nouvelles de la contraction pupillaire. Note de M. CH. HENRY.

— L'emploi du bec Auer peut-il provoquer un empoisonnement ? Note de M. GRÉHANT.

Ce bec dégage plus d'oxyde de carbone que le bec Argaud.

— Sur la transformation des Paguriens en crabes anomoures de la sous-famille des Lithodines. Note de M. BOUVIER.

— La glande venimeuse des myriapodes chilopodes. Note de M. O. DUBOSC.

— Pulmonés à branchie. Note de M. PAUL PELSENEER.

Séance du 6 août. — Sur les variations du *Spirifer Verneuili*. Note de M. GOSSELET.

Le *Spirifer Verneuili* est une espèce fossile très polymorphe, caractéristique du dévonien. Il commence peut-être dans le dévonien inférieur ; mais, ce n'est que dans les deux étages du dévonien supérieur, le frasnien et le famennien, qu'il acquiert un développement considérable : il pullule alors en Amérique comme en Europe. Il présente des variations très nombreuses et très étendues. De l'étude très étendue faite par M. Gosselet, il semble résulter qu'elles passent de l'une à l'autre d'une manière insensible, et qu'il y a d'autant moins lieu d'établir des variétés distinctes, qu'un même individu présente des formes très différentes, aux diverses périodes de son existence.

— Nouvelles recherches anthropologiques et paléontologiques dans la Dordogne. Mémoire de M. E. Rivière.

Epoque quaternaire. Grottes des Combarelles.

Elles sont au nombre de deux ; mais l'une d'elles seulement a été habitée par l'homme. Celle-ci est longue de 27m75, elle a été explorée dans toute son étendue. Elle appartient, par l'industrie des hommes qui l'ont habitée, à l'époque magdalénienne. Parmi les restes d'animaux qu'on y trouve, il faut noter ceux du *Rhinocéros Tichorhinus*, et le Renne (Tarandus rangifer).

Grotte Rey. — L'exploration de cette grotte, située à peu de distance de la précédente, et longue de 51m50, n'est pas terminée; 33m50 seulement ont été fouillés. Elle appartiendrait, d'après ces premières recherches, à l'époque magdalénienne. Pour la faune, on y trouve des restes nombreux de carnivores (ours, hyènes, canidés, felins) des chéiroptères (*Vespertiles*) des pachydermes (*rhinocéros tichorhinus*, *équus*, *sus*) des ruminants (renne, cervidés, bovidés) capra primigenia, des rongeurs (*lepus*, *mus*), un certain nombre d'espèces d'oiseaux, de poissons, de batraciens, quelques mollusques représentés par leurs coquilles. Pour les produits de l'industrie humaine, une foule d'objets ont été découverts.

Grotte Cro-Magnon. — Dans cette grotte, où furent trouvés, en 1868, les célèbres ossements humains décrits par Broca, l'auteur a mis à nu, sur une longueur de 3 mètres, et sur une largeur de 1m75 à 2 mètres, un gisement magdalénien non remanié. Ces fouilles ont mis au jour de nombreux objets, et parmi les animaux, outre le renne, les genres *équus, cervus, bos, capra et canis*.

Grotte de la Fontaine. — Cette grotte, d'une exploration très difficile, en ce qu'elle est constamment remplie d'eau presque jusqu'à la voûte, sert de fontaine aux habitants du pays. Les animaux dont les os ont été mis à nu sont un *éléphant*, un *équidé*, deux *bœufs*, un *cerf*, un *ours*, une *hyène*, et un *canidé*.

Epoque néolithique. — Les stations de l'époque néolithique sont: 1° la station Pageyral, située en face de Langerie-Basse, sur la rive opposée de la Vezère. Quelques outils brisés et entiers, et des débris de silex y ont été trouvés ; — 2° La station de Sireuil, dans la vallée de la Beune. On y a recueilli divers objets, tels que grattoirs en silex, des lames, etc.; — 3° La station de Pagenal. C'est un vaste plateau de 3 hectares environ de superficie, qui domine la rive gauche de la Vezère, et dont une partie est exploitée pour ses carrières de kaolin. Là également, il a été trouvé des silex taillés et de nombreux éclats, et une hache polie.

— M. Pleschner adresse deux Notes relatives à diverses questions médicales.

— M. Charles Antonietti adresse une Note relative à la direction des ballons.

— M. Le Secrétaire Perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite en la personne de M. Hannover, membre correspondant pour la section de Medecine et Chirurgie, décédé à Copenhague, le 7 juillet dernier.

— M. Le Secrétaire Perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Rollet, membre correspondant pour la section de Médecine et Chirurgie, décédé à Lyon, le 2 août.

— M. Le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance une petite carte du « Col de France du 1er septembre, à 9 heures du soir, par M. J. Venot. »

— Sur les groupes des substitutions isomorphes aux groupes symétriques ou alternés. Note de M. Maillet.

— Sur les zéros de certaines fonctions discontinues. Principe de la méthode pour trouver les zéros de certaines fonctions. Note de M. Desaint.

— Sur les équations de la dynamique. Note de M. R. Liouville.

— Sur l'hydrate carbonique, et les hydrates de gaz. Note de M. Villard.

L'hydrate d'acide carbonique découvert par Wrobbsky, offre la plus grande ressemblance avec l'hydrate de protoxyde d'azote. Ces combinaisons à forte tension de dissociation se détruisant sous la tension maxima du gaz à température peu élevée (+ 10+ 12), s'obtienent dans les mêmes conditions. Leur formation est accompagnée de phénomènes rappelant la surfusion, et qui paraissent constants pour les corps de ce genre. La combinaison du gaz avec l'eau peut avoir lieu dans de simples tubes non lavés, où la surfusion se produirait difficilement.

La formation cristalline des deux hydrates est la même, et ils n'agissent ni l'un ni l'autre sur la lumière polarisée. D'après la moyenne des résultats donnés par l'analyse, la formule de ces hydrates serait $CO^2 6H^2O$ et $Az^2O 6H^2O$. Leur chaleur de formation est la même, 15 cal., pour une molécule, en partant du gaz libre et de l'eau liquide. La chaleur de dissolution, sous pression, est très sensiblement celle de fusion de l'eau combinée, et ce dernier résultat semble être une confirmation de la formule admise.

Les hydrates d'acide sulfureux et de chlorure de méthyle ont, d'après l'analyse, une formule vraisemblablement représentée par $SO^2 6H^2O$ et $CH^3Cl\ 6H^2O$.

Ces résultats constituent évidemment une forte présomption en faveur de l'hypothèse suivant laquelle tous les hydrates de gaz (les hydracides exceptés) auraient la même constitution, représentée par la formule $M 6H^2O$.

Tous ces hydrates ont probablement la même forme cristalline.

— Sels basiques de calcium. Note de M. Tassilly.

La chaux possède la propriété de s'unir aux sels halogènes du calcium, pour former des sels basiques. On a déjà signalé l'oxychlorure $CaCl^2 3CaO 16H^2O$. L'oxybromure a été aussi indiqué par Loewig.

L'auteur prépare l'oxybromure de la façon suivante. On dissout à chaud 100 grammes de bromure de calcium dans 75 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute 3 grammes de chaux par petites

portions et en agitant, et l'on maintient à une douce chaleur pendant quelques minutes, puis on filtre sur un entonnoir à filtration chaude. Par refroidissement, et en évitant le contact de l'acide carbonique, on obtient de fines aiguilles que l'on essore et lave avec une solution de bromure de calcium à 25 %; enfin, on sèche sur du papier, et les cristaux s'agglomèrent en paillettes nacrées. Ce corps répond à la formule $CaBr^2+3CaO+16H^2O$.

L'oxybromure, comme l'oxyiodure déjà signalé par l'auteur, est décomposé par l'eau, l'alcool, et les acides énergiques. Ils se dissolvent facilement dans les hydracides, et dans l'acide nitrique très étendu. Cet acide insuffisamment dilué le décompose, avec mise en liberté d'iode pour l'oxyiodure. L'acide sulfurique transforme ces deux oxysels en sulfates.

— Sur l'emploi des levures sélectionnées. Note de M. Ch. Fabre.

Il résulte de cette Note que: 1° les levures sélectionnées destinées à produire des vins fins ne peuvent être ensemencées dans un moût quelconque; 2° que l'ensemencement de ces levures doit être fait dans un moût de raisin provenant du ou des cépages acclimatés depuis longtemps dans la région d'où provient la culture sélectionnée.

— Des applications thérapeutiques d'alcaloïdes dans le traitement des maladies aiguës à détermination cutanée. Note de MM. Gurnard et Geley.

— Sur une bactérie de l'époque permienne. Note de MM. Renault et Bertrand.

Cette bactérie (*Bacillus permiensis*), se présente en éléments bacillaires rectilignes isolés ou couplés par deux, longs de 14 à 16 millimètres, larges de 2 millimètres 5 à 3 millimètres 3; l'épaisseur de la paroi est de 0 millimètre 4; ils sont parfois courbés, tordus en spirille, ou encore en chaînette.

— Sur la nature de la grande crevasse produite à la suite du dernier tremblement de terre de Locride. Note de M. Socrate Papavasilion.

Le phénomène le plus remarquable du tremblement de terre de Locride du 27 avril dernier, a été la production d'une immense crevasse longue de 55 kilomètres en plan, et large environ de 50 centimètres en moyenne, et s'étendant dans une direction constante du Sud-Est au Nord-Ouest (plus exactement Est-Sud-Est-Ouest-Nord-Ouest) de la baie de Scroponeri au village de Saint-Constantin.

Plusieurs indices semblent prouver que c'est une *faille*. D'abord, la longueur peu commune de cette crevasse, combinée avec ce fait que celle-ci est parallèle au golfe d'Eubée, permet de soupçonner qu'il s'agit d'une dislocation analogue à celles qui, à la fin de l'époque tertiaire ou début des temps quaternaires, ont donné naissance au golfe d'Eubée, alors que l'île de ce nom était réunie à la Grèce continentale par des terrains crétacés sur lesquels se déposaient, dans des lacs, les terrains néogènes de ces deux contrées. En second lieu, la crevasse a une direction constante indépendante de la constitution géologique du sol. Enfin et surtout, il y a lieu de considérer ce *rejet* ainsi qu'un déplacement horizontal de la région de Locride de l'au-delà de la crevasse.

— Sur l'existence de lentilles récifales d'ammonites dans le Barremien, aux environs de Châillon-en-Diois. Note de MM. Sayn et Lory.

— M. Rouvier a adressé une nouvelle Note relative à la fixation de l'iode par l'amidon.

— M. Léopold Hays adresse une note sur le calcul des déplacements planétaires.

Séance du 13 août 1894. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Gustave Cotteau, correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, décédé à Paris, le 10 août.

M. Emile Blanchard, après l'annonce de la mort de M. Cotteau, rappelle en quelques mots que ce savant s'était surtout spécialisé dans l'étude des oursins, et que sa compétence dans cette branche de la zoologie était telle, qu'elle avait été suffisante pour le faire désigner comme correspondant de l'Académie.

— Note sur un météorographe à longue marche, destiné à l'obervatoire du Mont-Blanc. Note de M. Janssen.

— Nouvelles recherches sur la région infra-rouge du spectre solaire. Note de M. Langley.

La nouvelle méthode employée pour la détermination du spectre infra-rouge est basée sur l'usage du bolomètre. Cet appareil a été perfectionné, de manière à indiquer les variations de température inférieures à un millionième de degré centigrade. Grâce à ce procédé, on a pu reproduire le spectre inférieur infra-rouge tout entier de 1^m20-6^m, avec des centaines de raies pour chacune de celles qui sont déjà connues.

D'après M. Langley, non seulement la plus grande part de l'énergie solaire se trouve dans cette région peu connue, mais les absorptions semblent provenir en grande partie de notre atmosphère, plutôt que de celle du soleil.

— Cristaux se rassemblant au sommet d'une solution moins lourde qu'eux. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

Une solution saturée d'hyposulfite de soude à la température ordinaire, est additionnée de monosulfure de sodium cristallisé, jusqu'à saturation. On place cette solution dans une éprouvette, puis d'une part, on met un cristal de sulfure au fond de cette éprouvette, et d'autre part un cristal du même sel sur un support, un peu au-dessous du niveau du liquide. On bouche l'éprouvette, et on laisse en repos. Au bout de quelques semaines, tout le monosulfure s'est rassemblé sur le support, autour du fragment qui y avait été placé.

— M. Gosselet fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : « Etude sur les variations du « Spirifer Verneuili. »

— M. Tondini donne lecture d'une Note intitulée : « La question du Calendrier à Constantinople et en Russie. »

— M. L.-H. Planche adresse un : « Mémoire sur l'aérodynamique. »

— M. E. Tournier adresse, pour le concours du prix extraordinaire de 600 francs une « Note sur un projet de courbes des puissances de route. »

— Nouvel emploi du Conoïde Plücker.

— Nouveaux théorèmes d'arithmétique. Note du P. Pepin.

— Remarques sur la méthode électrochimique d'inscription des courants alternatifs. Note de M. A. Blondel.

— Application de l'auto-collimation à la mesure des indices de réfraction. Note de M. Féry.

— Sur la chaleur spécifique de l'acide sulfureux liquide. Note de M Mathias.

A la température critique, la chaleur spécifique de l'acide sulfureux liquide est voisine de 75 c. 5.

— Sur la benzoïlquinine. Note de M. Weinsch.

M. Schützenberger a préparé la benzoïlquinine, mais le produit obtenu était résineux et incristalisable. Pour préparer la benzoïlquinine, M. Weinsch opère de la façon suivante : On chauffe au bain-marie 100 gr. de chlorure de benzoïle, puis on ajoute peu à peu 60 gr. de quinine pure et pulvérisée. Le produit obtenu est traité par l'ammoniaque après refroidissement, reprise par l'eau, et décantation. Quand l'ammoniaque commence à donner un faible précipité, on filtre; on ajoute alors un excès d'ammoniaque, et on traite par l'éther. La solution éthérée est séparée par décantation, et concentrée par distillation. Par refroidissement, on obtient des cristaux de benzoïlquinine en prismes incolores très nets. Cette base se dissout facilement dans l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, et l'éther. La benzoïlquinine fond à 139° ; elle est insoluble dans l'eau. La benzoïlquinine est une base plus faible que la quinine ; elle donne des sels basiques très stables, et des sels neutres partiellement décomposés par l'eau

— Sur le cœur des orthoptères. Note de M. Kowalevsky.

— Sur les périthèces de l'oïdium de la vigne. Note de M. Viala.

Séance du 20 août 1893. — M. Milne Edwards annonce à l'Académie que son correspondant, M. Cotteau, a légué au Muséum d'Histoire naturelle sa collection d'Echinodermes vivants.

— L'électricité considérée comme un mouvement tourbillonnant. Note de M. Ewenger

Si l'on fait passer la décharge d'une bobine de Ruhmkorff ou d'une machine Winshurst dans une cloche, sous laquelle on a placé une éprouvette contenant de l'ammoniaque diluée, et une autre remplie d'acide chlorhydrique concentré, on voit s'élever, au moment de la décharge, des tourbillons qui sont formés par de petits cristaux blancs de chlorhydrate d'ammoniaque suspendus dans l'air. Ils se condensent en tourbillonnant en filons cohérents, qui tombent sur la platine pneumatique. Ces cristaux se déposent, comme M. Faye l'a démontré pour les débris des toitures et des arbres pendant le cyclone de la vallée du Roux, en Suisse, c'est-à-dire qu'ils forment des lignes de force électrique. Cette expérience montre que les décharges électriques, quelle que soit leur origine, produisent un mouvement tourbillonnant dans la matière qui se trouve dans le champ electrique et qui s'y condense.

— Sur de nouvelles expériences qui permettent de comparer les débits des liquides, des gaz et de la vapeur, a travers les mêmes orifices. Note de M. Parenty.

En résumé : 1°, Les coefficients du débit des gaz équivalent précisément à ceux du débit noyé des liquides ; 2°, ces coefficients ne varient pas sensiblement quand on modifie de toutes les façons la pression h_0, la contre-pression h et leur rapport; ils sont indépendants de la température et de la pression atmosphérique; 3° il n'existe pour les liquides aucun phénomène analogue à la régularisation du débit des gaz, à partir d'un rapport-limite déterminé de leurs pressions. Le débit des liquides est exactement et toujours l'ordonnée d'une parabole dont la perte de charge est l'abscisse.

— De la périodicité des raies d'absorption des corps isotropes. Note de M. G. Moreau.

— Sur l'action des hydracides halogenés sur l'aldéhyde-formique en présence des alcools. Note de M. L. Henry.

L'auteur réclame le droit de priorité au sujet d'une Note de M. Favre sur le même sujet.

Action de l'anhydride camphorique sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Note de MM. Burckev et C. Stabel.

Par la réaction de l'anhydride camphonique sur le benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient à côté de l'acide phénylcamphorique, qui est le produit principal de la réaction, deux composés, l'un l'anhydride phényl camphorique, et l'autre, qui est un dérivé biphénylique prenant naissance surtout lorsque la réaction a été tumultueuse, et que les corps sont restés longtemps en contact ; ce dernier répond à la formule $C^{22}H^{24}O^2$; il est plus soluble dans le benzène que l'acide phénylcamphorique, et se sépare du dissolvant sous forme de masses cristallines de couleur jaune rougeâtre; l'anhydride phénylcamphorique n'a pu être obtenu à l'état cristallin

— Sur l'extraction des acides gras de la cire d'abeilles, par M. T. Marie.

On épuise la cire par l'alcool bouillant, puis, après avoir distillé la plus grande partie du dissolvant, on presse le résidu refroidi et cristallisé afin de séparer les produits oléiques et colorants, le gâteau solide est fondu et lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis décoloré au charbon et filtré au papier. On obtient ainsi une masse, à peine teintée de jaune, fondant à 70°, et que l'on chauffe avec de la potasse et de la chaux potassée jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. Après refroidissement, la masse pulvérisée est délayée dans une grande quantité d'eau, et portée à l'ébullition. Le liquide fortement alcalin est saturé par l'acide chlohydrique étendu en présence de sels de calcium solubles existant dans le mélange. Les acides sont complètement transformés en sels de calcium insolubles. Ces sels recueillis, lavés et desséchés, sont épuisés par l'alcool bouillant et la benzine, qui dissolvent les matières neutres. Les acides isolés fondent après cristallisation dans

l'alcool, qui les débarrasse de la petite quantité d'acide palmitique provenant de la myricine à 79-80°. Pour séparer les acides mélangés, on les broie finement avec trois fois leur poids d'alcool méthylique. Le ballon contenant le mélange est placé dans de l'eau froide, et chauffé avec précaution; dès que l'ébullition commence, on filtre dans un entonnoir, maintenu à 60° par un courant de vapeur d'eau. Le liquide filtré contient surtout de l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. On répète ce traitement en diminuant chaque fois le volume du dissolvant jusqu'à ce que le résidu fonde à deux reprises à 78°. Le produit dissous fond alors à 76°. Une seule cristallisation dans l'alcool éthylique élève ce point de fusion à 17° 5. L'acide cérotique brut contient 30 à 40 °/₀ d'acides analogues; il a cependant été décrit comme une espèce chimique.

— Influence des lésions des tissus sur leur aptitude à fixer des substances dissoutes. Note de MM. CHARRIN et CARNOT.

— Sur les propriétés antitoxiques du sang de Salamandre terrestre (Salamendra maculosa), vis-à-vis du curare. Note de MM. PHISALIX et CH. CONTEJEAN.

Il résulte de cette Note que le sang de salamandre terrestre renferme une substance antitoxique vis-à-vis du curare, substance dont l'action protectrice s'exerce non-seulement sur l'animal qui la secrète, mais encore sur la grenouille qui est le véritable réactif physiologique du curare.

— Sur le bourgeonnement des Diplosomidoe et des Didemnidoe. Note de M. MAURICE CAULLERY.

— Recherche sur la respiration et l'assimilation des muscinées. Note de M. B. JOHNSSON.

— Périthèce du rot blanc de la vigne (Charrinia (?) Diplodiella. Note de MM. VIALA et RAVEZ.

— Sur la constitution chimique de l'atmosphère. Note de M. PHIPSON.

D'après ses expériences sur la végétation, dans ce qu'il a appelé une *atmosphère* primitive, et consistant en azote, acide carbonique, et vapeur d'eau, il a reconnu que les plantes actuelles sont essentiellement *anaérobies*, qu'elles peuvent végéter parfaitement dans une pareille atmosphère. L'analyse du milieu gazeux, après plus de trois mois de végation du *Convolvulus arvensis*, a montré qu'il était plus riche en oxygène que ne l'est notre atmosphère actuel. Dans les temps géologiques, dès l'apparition des plantes inférieures, l'oxygène libre a commencé à faire partie de l'atmosphère terrestre, et l'on conçoit que peu à peu les cellules anaerobies ont dû se modifier graduellement, à mesure que l'oxygène libre a augmenté, et que la chaleur a diminué, jusqu'à ce que la cellule aérobie, ou, en d'autres termes, la vie animale ait pu paraître et se développer.

Séance du 27 août. — Sur les variations de grandeur apparente des lignes et des angles, dans la vision directe par des mouvements des yeux et de tête. Note de M. HENRY.

— M. André Le Chatelier prie l'Académie de renvoyer au concours du prix Plumey ses études sur les propriétés mécaniques et les essais des métaux employés dans la construction navale.

— Sur la transformation des équations du problème des trois corps. Note de M. PAUL VERNIER.

— Sur la possibilité de remplacer, par un problème déterminé, le problème indéterminé que comporte la généralisation du théorème de Pascal. Mote de N. PAUL SERRET.

— Recherche sur les mouvements de l'atmosphère solaire. Note de M. N. DESLANDRES.

— Sur un coup de foudre remarquable. Note de M. ZWENGER.

Ce coup de foudre a eu lieu le 20 mai 1894, à 9 h. 30 du soir, à Prague, et a atteint quatre maisons. La photographie de l'éclair, obtenue au moyen d'une chambre détective Steinheil, a montré un éclair sextuple atteignant quatre maisons, et elle représente aussi l'ombre de la coupole de l'Académie des Sciences projetée sur le ciel brumeux et pluvieux. L'époque à laquelle a eu lieu cet orage prouve la périodicité des perturbations atmosphériques électriques et magnétiques, à des jours de l'année déterminés.

Séance du 5 septembre. — M. Milne Edwards rend compte à l'Académie de la cérémonie qui a eu lieu à Valleraugue (Gard), le 25 août, à l'occasion de l'inauguration de la statue d'Armand de Quatrefages.

— Du laboratoire maritime du Muséum à l'île Tatihou, près Saint-Waast-la-Hougue (Manche), par M. PERRIER.

— Sur deux méthodes dans l'étude des courants dans les circuits ouverts et des courants de déplacement dans les diélectriques et les électrolytes. Mémoire de M. de NICOLAÏEFF.

— Assimilation de la potasse, en sol silicieux pauvres, par l'action des nitrates. Note de M. PICHARD.

Il résulte de cette Note que l'azote nitrique est bien l'excitant et le facteur principal de toute végétation. Le produire à bon marché, en quantité suffisante, au fur et à mesure des besoins de la plante, constitue la partie la plus importante du problème agrologique. L'usage du plâtre associé au calcaire ou à la marne fixant l'azote sous forme d'ammoniaque, d'un coté, et le transformant rapidement en acide azotique, grâce à l'oxygène à l'état naissant, qu'il fournit, d'autre côté, c'est-à-dire assurant et activant la nitrification, en donnera le plus souvent une solution satisfaisante.

— M. Huc adresse une Note relative au « Tonnerre en boule ».

— M. DUCLA adresse une Note relative à la prévision de la pluie.

— Sur la construction du cercle dérivé de sept droites ou défini par l'équation $0 = \Sigma^7 l, T^3 = X^2 + Y^2 = R^2$. Note de M. PAUL SERRET.

— Sur un nouveau dosage pondéral du glucose. Note de M. FERNAND GAUD.

On procède de la façon suivante : Dans une capsule de porcelaine, on mélange 50 cc. de liqueur cupropotassique, préparée au moment même, et 50 cc. d'eau. Après deux ou trois minutes d'ébullition on porte sur un bain marie bouillant, et on verse du coup 25 cc. du liquide sucré qu'on a amené à un titre voisin de 1 °/₀. La réduction s'opère ainsi à une température inférieure à 100°,

condition indispensable pour éviter l'action destructive de l'alcali sur une partie du sucre, laquelle ne participerait point à la réduction du sel cuivrique. Au bout de dix minutes, la réduction étant complète, on décante la liqueur qui doit être encore très bleue, et on lave le précipité à l'eau distillée bouillie en ayant soin de n'en point entraîner. Quand les eaux de lavage sont neutres à la phtaléine, on fait tomber le précipité par un jet de pissette dans un flacon de densité de 20 à 25 cc. dont on connaît d'avance la capacité à 00°. On affleure le niveau avec de l'eau bouillie, et on pèse le flacon. Le poids P du liquide et du précipité dont le volume est égal à celui du flacon, à la température t de l'expérience, c'est-à-dire, $vt = V^o (1 + BB (t\ t^o)$. Connaissant en outre la densité $\Delta = 5{,}881$ de l'oxydule de cuivre desséché et d la densité (donnée par les tables) de l'eau à la température t de l'expérience, on obtient le poids p du précipité par la formule.

$$p = \frac{P - Vtd}{t - \frac{d}{\Delta}}$$

Pour obtenir des résultats parfaitement exacts, il importe de ramener le poids P à ce qu'il serait dans le vide. La température n'a pas à intervenir, la densité de l'oxydule de cuivre subissant de trop faibles variations avec la température. Le poids de l'oxydule ne variant pas, proportionnellement aux poids du sucre, il est nécessaire de dresser un tableau des principales valeurs numériques des uns et des autres, afin de pouvoir calculer aisément, directement, ou par interpolation, toutes les valeurs possibles. Les chiffres répondant aux conditions d'expériences que l'auteur a données, sont consignés dans le tableau suivant :

Cu^2O	Glucose	Cu^2O	Glucose
10 mg.	5.413	100 mg.	46 mg. 221
20	7.861	200	91 067
30	14.197	300	138 862
50	23.036	400	188 928

— Phénomènes consécutifs à la dialyse des cellules de la levure de bière. Note de M. E. Onimus.

L'expérience montre que la levure de bière secrète une substance dialysable, et que l'interversion du sucre se fait avant que les cellules nouvelles apparaissent. Le milieu est d'abord modifié par la zymose et devient alors seulement fécond, pour tout ce qui peut donner naissance aux cellules.

— Sur le tremblement de terre de Constantinople du 10 juillet 1894. Note de M. Egénitis.

Ce qui ressort de cette Note, c'est que les pays Zante, Thèbe, la Locride, Constantinople, la Sicile, qui ont éprouvé des tremblements de terre, se trouvent presque tous sur la même ligne droite et sont situes dans une partie de la surface terrestre qui a subi des dislocations ou des transformations géologiques très importantes.

— M. Léopold Hugo adresse une Note intitulée : Sur un processus relatif aux insectes. »

Séance du 10 Septembre. — Truffes (Terfân) de Tunisie et de Tripoli, par M. Ad. Chatin.

L'examen des truffes de Tunisie a permis de les considérer comme spécifiquement identiques au Kamé de Damar, que M. Chatin a dénommé : *Terfezia Claveryi*. Quant aux truffes de Tripoli, elles présentente les caractères du *Terfezia Boudieri*.

— Sur les équations de la Mécanique. Note de M. Wladimir de Cannenberg.

— Sur le problème de Pfaff. Note de M. Stodolkiewitz.

— Sur une autre détermination du cercle dérivé de sept droites et sur quelques unes de ses applications. Note de M. Paul Serret.

— Sur les diptères nuisibles aux céréales observées à la station entomologique de Paris en 1894. Note de M. Paul Marchal.

— Sur la chute des Bolides et des aérolithes tombés dernièrement en Grèce. Note de M. Malézos.

Les faits les plus remarquables qui ont été observés dans la chute de ces bolides, c'est que l'un d'eux, tombé près d'Héracléion, a paru venir d'un nuage. A Boiai, un aérolithe a paru en plein midi, s'est soudain arrêté et est resté suspendu dans l'air; enfin un troisième bolide tombé en Crète a subi un changement de direction et a suivi un chemin parallèle au sol.

Séance du 17 septembre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la mort de M. Helmholtz, associé etranger, décedé à Charlottenbourg, le 8 septembre 1894, dans sa soixante-treizième année.

Le lecteur trouvera la courte notice nécrologique que nous consacrons à ce savant, dans la présente livraison du *Moniteur*, page 782.

— Les Academies réunies représentées à la session de l'association géodésique internationale à Inspruck. Note de M. Faye.

— M. Sarrat adresse une nouvelle démonstration du théorème de Fermat.

— M. Schneider adresse, de Constantinople, un Mémoire relatif au tonnerre en boule.

— Les étoiles filantes observées en Italie au mois d'août 1894. Note du P. François Denza.

— Sur les problème de dynamique dont les équations différentielles admettent une transformation infinitésimale. Note de M. P. Stackel.

— Sur le mélange des liquides. Note de J. de Kowalski.

Van der Waals a développé une théorie de la miscibilité des liquides, d'après laquelle ils peuvent se mélanger sous une certaine pression, à condition que celle-ci soit assez grande. Les expériences entreprises par l'auteur ont été faites dans le but de vérifier jusqu'à quel point cette théorie est exacte. Il s'est servi d'un compresseur à vis, joint à un petit réservoir. Ce dernier était muni de

deux regards en quartz, qui pouvaient supporter une pression de 1000 atm. La pression a été mesurée à l'aide du manomètre Bourdon.

Les premières expériences ont été faites avec un mélange composé de 9,5 % d'alcool isobutylique et 90.5 d'eau.

Le mélange devenait homogène à la température de 18° L'auteur a opéré à une température de 15°, en comprimant lentement, pour ne pas élever la température du liquide. A une pression supérieure à 1000 atm, les liquides ne se sont pas mélangés.

En ayant recours aux mélanges ternaires de M. Duclaux, alcool éthylique, alcool isobutylique et eau, formant un liquide homogène au-dessus de 22°4, et additionnés d'un peu de couleur bleue, l'expérience a été répétée, en maintenant la température constante de 19°5. A la pression de 600atm, il se produit un aplatissement du ménisque qui augmente avec la pression. A une pression comprise entre 880-900atm. le ménisque disparaît complètement, et les deux liquides se mélangent. Le mélange est resté homogène à la température de 19°4, mais, en diminuant cette température d'un demi-degré, on l'a vu se diviser en deux parties distinctes

— Sur la présence de thylles gommeuses dans la Vigne. Note de M. Louis Mangin.

La présence de la gomme dans la Vigne, signalée depuis bien longtemps, a attiré l'attention des viticulteurs à la suite des observations récentes de MM. Prillieux et Delacroix sur la *dégénérescence gommeuse ou gommose bacillaire.*

On rencontre la gomme dans le bois jeune et dans le bois âgé, le plus souvent à l'etat de mince revêtement.

Ce résultat explique l'exsudation gommeuse si souvent observée, à la suite des blessures sur les tiges saines, par les vignerons. M. Viala, qui rappelait récemment ce fait à propos de la gommose bacillaire, a trouvé sur des Vignes américaines des amas de gomme de la grosseur du poing.

Quelle est l'origine de cette production ? Sur une même coupe, on en peut suivre tous les stades. Dans l'état le plus jeune, quand les vaisseaux n'offrent pas trace de gomme, on aperçoit, dans les cellules annexes et tout contre la paroi qui les sépare de la cavité du vaisseau, un mince revêtement de gomme ; ce revêtement s'épaissit peu à peu vers la cavité des cellules annexes en refoulant la masse protoplasmique, et bientôt la masse de gomme formée augmente suffisamment pour exercer sur la paroi mince des ponctuations du vaisseau, une pression considerable : la paroi se dechire et, à travers la déchirure, le gomme s'échappe en s'etalant à la surface interne du vaisseau. Chaque cellule annexe couvrant, dans sa longueur, plusieurs ponctuations, il se produit à la fois plusieurs déchirures et les masses gommeuses, se fusionnant à la sortie des cellules formatrices, constituent, sur la paroi interne du vaisseau, autant d'amas arrondis qu'il y a de cellules annexes ; peu à peu, à mesure que la sécrétion de la gomme augmente, les produits se fusionnent et forment un revêtement continu. La gomme coagulée et colorée n'est pas homogène ; elle présente une structure finement granuleuse ; l'existence de ces granulations, qui n'ont d'ailleurs rien de commun avec les bactéries, permet de voir très nettement l'écoulement de la gomme depuis les cellules annexes jusque dans la cavité des vaisseaux ; en effet, sur des coupes longitudinales, on aperçoit, à partir des ponctuations, les files de granulations qui se déploient en éventail et se fusionnent peu à peu dans la masse commune.

L'examen des sarments malades révèle une particularité importante : à l'inverse de ce que l'on observe dans les Vignes saines, les thylles gommeuses sont plus rares ; les thylles normales sont, au contraire, plus fréquentes, et, dans les vaisseaux des régions noires ou brunes, elles sont si abondantes qu'elles forment, en se pressant les unes contre les autres, un véritable parenchyme à cellules polyédriques qui remplit toute la lumière du vaisseau. dans les espaces laissés entre les thylles, il existe de la gomme brune et des débris de masses protoplasmiques. Les échantillons que j'ai étudiés n'ont pas présenté de Bactéries, sauf au voisinage des parties blessées et manifestement exposées à toutes les contagions. je n'ai pas observé davantage la dégénérescence gommeuse du bois.

On voit, par ces résultats, que l'existence de la *gommose bacillaire* devient problematique.

— Sur une maladie de la vigne, déterminée par l'*Aureobasidium vitis*. Note de M. P. Eloste.

Une maladie dont on ignorait la cause, a été constatée l'année dernière, sur quelques points du vignoble de l'Hérault, notamment aux environs de Montpellier.

Cette année, cette maladie s'est disséminée dans tout le département, et presque partout dans le Midi, avec une rapidité et une profusion inquiétantes.

Sous son action, les feuilles perdent successivement la couleur verte, en commençant par celles du sommet des rameaux, pour passer par diverses nuances du rose et du rouge. Tout d'abord, la feuille se replie souvent en gouttière ou en volute, suivant le cépage, tout en conservant sa couleur verte, qui pâlit cependant bientôt sur les bords, et parfois par places un peu auréolées entre les nervures secondaires ; peu après, le pourtour du limbe se teinte de rose et la feuille ne tarde pas à prendre une couleur rouge livide ou rouge vineux, plus ou moins foncée, suivant le cépage ; enfin elle se dessèche et tombe.

Peu après que les feuilles sont atteintes, la moelle prend une couleur jaunâtre. Sur les feuilles jeunes du sommet, les nervures sont parfois teintées de rose ou de rouge livide, comme le parenchyme ; sur les feuilles adultes, les nervures, ainsi qu'une zone de chaque côté de ces dernières, restent vertes, comme dans la maladie de Californie, avec laquelle l'affection nouvelle a quelques autres points de ressemblance.

La *maladie rouge* intéresse souvent à la fois les feuilles, les raisins et les vrilles.

On trouve, dans les cellules des parties altérées des feuilles, le mycelium de l'*Aureobasidium vitis*, bien caractérisé par le cloisonnement de ses filaments et par les sortes de nœuds, formant poche, qu'ils déterminent parfois en se retournant sur eux-mêmes.

Il reste encore à trouver les fructifications du cryptogame et à faire la preuve directe de son parasitisme : l'étude sera continuée dans cette voie.

L'invasion du Champignon parait commencer par le pourtour de la feuille. Les sulfatages à la bouillie bordelaise sont sans effet contre lui ; il en est de même du badigeonnage de la souche, au moment de la taille, au moyen du sulfate de fer.

— Trombe observee en mer. Note de M. Génot.

Dans un voyage de Jersey au continent, par un beau temps et un soleil très chaud, avec peu de nuages, le capitaine Génot a fait les observations suivantes :

A midi, des nuages orageux se formèrent dans la direction des îles Écrehou et des Dirouilles. La mer commençait à moutonner Tout à coup on voit une pointe se former au-dessous de la couche de nuages. Cette saillie s'effile davantage et se prolonge jusqu'à sa rencontre avec la mer. A partir de ce moment, cette colonne prend rapidement une largeur uniforme et l'on remarque très nettement que ce prolongement de la trombe, là où elle atteint la mer, fait jaillir l'eau verticalement de tous côtés, tout autour de la trombe. Le phenomène est d'autant plus visible que le Soleil éclaire la surface de la mer de l'autre côté du nuage.

C'est un spectacle superbe, mais qui ne dure qu'une douzaine de minutes ; puis l'on voit le phénomène s'effacer, en repassant par les deux phases précédemment décrites

Cette trombe se trouvait à environ 12 kilomètres de distance. Le nuage orageux d'où elle tombait prit ensuite, une autre direction et se dissipa petit à petit.

Cette relation prouve manifestement que la trombe s'était formée en haut, dans le nuage, qu'elle en est descendue, qu'elle a atteint la surface de la mer et qu'elle s'est mise alors à travailler sur elle, puis qu'elle est remontée vers le nuage où elle a fini par disparaître.

Ce phénomène est si fréquent pour les trombes et tornados, avec des mouvements répétés d'ascension et de descente pendant lesquels ils n'agissent nullement sur le sol, que je ne puis comprendre qu'on soutienne encore, surtout en Amerique où ces phénomènes sont bien plus fréquents et plus terribles qu'ailleurs, qu'ils sont produits par de l'air ascendant, et partent de la Terre vers les nuages.

— M. Léopold Hugo adresse une Note « Sur la classification philosophique et morphologique des figures adoptees dans les constructions en fer ».

— M. L. Capazza adresse une Note sur un phénomène électrique, observé par M. Livrelli dans une ascension en ballon.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 9 mai 1894.

M. Bonnet revient sur le plombite de soude et sur le bioxyde de plomb PbO^2.

Il a obtenu en deux passages, au moyen du nouveau plombite de soude étendu de 19 volumes d'eau, et en mordançant à froid 15 minutes, une fixation de plomb suffisante pour permettre, après suroxydation au chlore, d'obtenir par teinture en sel d'aniline un noir assez intense.

1°.— Mordançage en plombite (1 litre = 135 PbO) étendu à 20 vol.;

2°.— Entrer directement, sans laver, en chlorure de chaux à 2° ou 3° *A3* une demi-heure;

3°.— Laver.

Répéter une seconde fois toute la série des opérations.

La fibre paraît peu attaquée.

La laine supporte le plombite, à la condition de ramener l'alcalinité au-dessous de 2 %.

A propos du déplacement des oxydes par le plomb, l'auteur signale la possibilité de fixer du chrome soit au moyen du protochlorure, soit par l'alun de chrome neutralisé et alcalinisé légèrement au moyen de la soude. Pour enlever le plomb, il suffit de passer les tissus dans un bain faible de soude additionné de glucose. Après cette opération, le tissu ne prend plus aucune coloration dans les sulfures alcalins.

On peut arriver au but plus rapidement encore, en procédant de la façon suivante, en un seul bain.

Passer le tissu en plombite, et puis, sans laver, en chlorure de chaux une demi-heure; laver et passer en eau aiguisée d'acide nitrique Ce dernier bain fait monter le bistre très haut.

M. Prochoroff expose à la séance des échantillons de velours de coton imprimés en dessins cachemire, genre tapis, et des échantillons d'imitations de battiks d'une fort belle exécution. Il en fait don à la Société industrielle, pour être partagés entre le Musée technologique et l'Ecole de chimie.

Séance du 13 juin 1894.

MM. Thierry Mieg et Cie nous adressent une lettre, dans laquelle ils établissent que leur maison a livré, en mars 1884, aux magasins du Bon-Marché à Paris, une première commission de mousseline de laine imprimée. Ce document sera transmis au comité de commerce, en raison de l'intérêt qu'il présente, au point de vue de l'historique de la mousseline de laine.

MM. Bloch et Schwartz, à Guntramsdorf, revendiquent, sur la foi de leur livre d'essais, vérifié par M. Nœlting, la priorité absolue pour la fabrication du genre réserve colorée sous

indigo vapeur (Schlieper) Leurs premiers essais sont datés du 10 décembre 1891, tandis que la fabrique de Cosmanos n'a employé le procédé qu'à partir du mois de mai 1893.

M. Cam. Schœn lit un rapport sur l'*orangé basique*, de MM L Cassella et Cie. Il en résulte que le colorant est de solidité moyenne, resistant bien au chlore, et présentant surtout de l'intérêt en mélange avec du bleu et du vert méthylène pour faire des gris

M. Kay, de la maison Walther Crum (Thornliebanks Company, à Glasgow), revient sur une observation figurant au procès-verbal du 7 mai 1894, suivant laquelle M. Camille Schœn a réalisé la fixation des colorants basiques réserves sous noir d'aniline, par la seule présence de l'acide ferrocyanhydrique, à l'exclusion du tannin. M. Kay joint à la lettre la description du brevet anglais, portant, pour l'application du procédé, la date du 12 janvier 1893; des échantillons très réussis, accompagnent l'envoi. Les éléments principaux de la réserve de M Kay sont l'acétate de soude et l'acétate de zinc, ce dernier devant former un ferrocyanure insoluble, destiné à mieux fixer le bleu méthylène, la rhodamine, etc. La réserve contient, dans certains cas du bisulfite de soude, ou de l'acétate de chrome. Les hyposulfites et les sulfocyanates présentent moins d'avantages. Les opérations se suivent comme d'ordinaire : foulardage du noir, séchage, impression de la réserve, vaporisage.

M. Tétaz, rentrant d'un voyage au Japon, est invité à exposer devant le comité les procédés et les échantillons d'impressions sur coton et sur laine exécutés par les Japonais. M. Tétaz donne la description complète de cette industrie, dont la base consiste dans l'emploi d'une réserve à la pâte de riz, que l'imprimeur étend, au moyen d'un couteau à palette, sur un papier découpé servant de pochoir et au-dessous duquel se trouve placé le tissu. Cette réserve s'applique très bien au genre bleu cuvé, pour lequel les Japonais réduisent l'indigo par la fermentation. Les réserves sur laine, résistant au badigeonnage des fonds à l'aide du pinceau, ne sont pas moins curieuses.

Sur quelques oxycétones, par MM. E. Nœlting et Alfred Meyer.

En condensant l'acide gallique avec la pyrocatéchine en présence de chlorure de zinc, on obtient une pentaoxybenzophénone cristallisant en aiguilles jaunes et répondant à la formule

$$C_6H_3(OH)_2-CO-C_6H_2(OH)_3 + 2HO^2$$

(OH, —OH ; CO ; HO, OH, OH)

Elle perd son eau de cristallisation à 120° et fond à 266°.

Une pentaoxybenzophénone isomère se forme par l'action de l'acide protocatéchique sur le pyrogallol : elle a la formule

$$C_6H_3(OH)_2-CO-C_6H_2(OH)_3 + 2H^2O$$

(OH, —OH ; CO ; OH, OH, OH)

fusible à l'état anhydre à 199°.

et fond à l'état anhydre à 192-193°. L'une et l'autre fournissent, par décomposition avec l'acide sulfurique concentré, de l'acide protocatéchique, ce qui démontre l'exactitude des formules de constitution données ci-dessus.

L'acide protocatéchique et la résorcine donnent une tétraoxyzobenzophénone

$$C_6H_3(OH)_2-CO-C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$$

(OH, OH ; CO ; OH, OH)

Ces trois cétones teignent les mordants métalliques : l'alumine en jaune, le chrome en jaune olive, le fer en noir olivâtre.

Sur la transposition de l'hydrazobenzène.

En traitant l'hydrazobenzène en solution benzénique par un courant d'acide chlorhydrique sec, il se forme, à côté de la benzidine et de la diphényline, une petite quantité d'orthoamidodiphénylamine.

$$H-Az\begin{cases}-C_6H_5\\-C_6H_4-AzH^2N^2\end{cases}$$

Sur la nitration de l'acéto α-naphtalide, par MM. E. Nœlting et Albert Meyer.

En nitrant l'α-acétonaphtalide en solution dans l'acide acétique glacial, MM. Liebermann Dittler ont obtenu, après saponification, les nitronaphtylamines 14 et 22. MM. Lellmann et

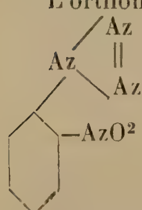
Rémy ont étudié plus tard cette réaction plus en détail. Les auteurs ont opéré la nitration : *a*) en solution dans 10 parties d'acide sulfurique à 66° B^e; *b*) en solution dans 10 parties d'acide sulfurique et 2 ½ parties d'acide acétique, avec une molécule d'acide nitrique. On obtient, dans le premier cas, les nitronaphtylamines 15 et 18, la binitronaphtylamine 1, 2, 4, et un acide nitronaphtylamine sulfonique; dans le second, les nitronaphtylamines 14, 15 et 18, la binitronaphtylamine 1, 2, 4 et peu d'acide nitronaphtylamine sulfonique.

Dans les deux cas, un peu de naphtylamine avait échappé à la nitration. Les produits sont donc différents de ceux qu'on obtient en solution acétique, et se rapprochent de ceux que MM. Nœlting et Schell avaient obtenus en nitrant la naphtylamine, même en solution sulfurique.

Sur quelques dérivés ortho-dinitrosés de la série benzénique et naphtalique

par MM. E. Nœlting et K. Kohn.

L'orthonitrodiazobenzolimide



se décompose sous l'influence de la chaleur, en dégageant de l'azote, et fournit un nouveau corps, qui, d'après sa compositian, ses propriétés et ses réactions, doit être considéré comme orthodinitrobenzène. Le nouveau corps forme de belles aiguilles blanches, fusibles à 70-71°, possédant une odeur caractéristique rappelant les amandes amères. Il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique. Il se sublime facilement, et se volatilise avec les vapeurs d'eau. Par réduction avec le sel d'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit de l'orthophénylènediamine.

La détermination du poids moléculaire, d'après la méthode de Raoult, montre qu'il possède la formule simple $C^6H^4Az^2O^2$.

Les diasoïmides orthonitrées suivantes se décomposent, sous l'influence de la chaleur, d'une manière analogue :

tandis que les diazoïmides orthonitrées méthylées en ortho également

et

ne subissent pas cette transformation. Le dinitrosonaphtalène, obtenu au moyen des deux α-naphtyldiazoïmides orthonitrées, est identique avec celui que M. Jlinski a obtenu autrefois en oxydant la α-naphtoquinone-dioxime.

Séance du 11 juillet 1894.

M. Albert Scheurer rend compte de la réunion de la commission du dictionnaire de M. Jules Garçon. Le travail avance, et est satisfaisant; il paraît pouvoir se terminer pour la date indiquée.

M. Nœlting propose que la Société industrielle s'abonne aux demandes de brevets déposés à Berlin sur des sujets intéressant la teinture et l'impression. Cette proposition est accueillie favorablement, et sera soumise à la prochaine séance générale.

M. Albert Scheurer lit une notice explicative que le comité avait demandée à M. Tétaz, à la suite de sa communication sur l'impression au Japon. — Des remerciements sont adressés à l'auteur.

Le contenu d'un pli cacheté, déposé par M. Fischesser, sur la préparation de l'orthonitraniline, sera mentionné au Bulletin, à la suite de la Note de M. Pokorny, sur le même sujet.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII^e — II^e PARTIE

Livraison 635 NOVEMBRE Année 1894

HERMANN VON HELMHOLTZ

Par **M. Raveau.**

Il y a presque exactement trois ans que l'Université de Berlin célébrait par des fêtes solennelles le soixante-dixième anniversaire de la naissance du savant illustre dont elle déplore aujourd'hui la perte. Celui qui écrit ces lignes se trouvait alors en excursion sur les bords du Rhin, et la lecture des journaux allemands lui a montré quelle part la nation entière prenait à ces fêtes scientifiques. La presse rendait compte de tous les détails et consacrait à Helmholtz des articles où un lecteur habitué aux chroniques des journaux français était étonné de trouver un tableau exact et complet de sa carrière. Enfin, détail caractéristique, il me souvient qu'un journal satirique illustré parodia l'un des épisodes des fêtes et en fit le thème d'une caricature politique. Il est inutile d'ajouter que la charge ne contenait rien d'irrespectueux pour le savant que tout le monde honorait, mais le fait montre bien que le peuple tout entier avait l'œil fixé sur les réjouissances de Berlin.

Si Helmholtz était ainsi universellement connu, il ne faudrait pas confondre sa gloire avec l'éclat éphémère dont brillent certains vulgarisateurs. Helmholtz n'avait guère parlé à la foule, mais son nom ne pouvait être ignoré de quiconque avait fait quelques études ; dans toutes les branches de la science il a laissé des travaux durables. Depuis les recherches expérimentales les plus délicates de physiologie, jusqu'aux spéculations les plus élevées sur l'origine des axiomes de l'arithmétique et les fondements de la géométrie, son immense activité a touché à tous les sujets, et toutes ses œuvres sont empreintes du même caractère de netteté et de pénétration ; il entre jusqu'au plus profond de la question, et une fois le principe saisi, il en déduit les conséquences dans un style élégant et ferme, qui restera toujours un modèle. Que ceux qui ont l'habitude de reprocher à la science allemande d'être obscure et diffuse essayent de lire Helmholtz (avec un peu de bonne volonté ils pourront toujours trouver quelques pages qu'ils comprennent), et ils se rendront compte de l'inanité des critiques qu'ils continuent à infliger sans distinction à tous les écrivains germaniques, parce qu'on a eu raison autrefois de les adresser à quelques philosophes. Il y a, dans l'ordre des vérités scientifiques, « comme dans celles de la pensée plus usuelle et plus accessible, une expression unique, la meilleure entre plusieurs, la plus droite, la plus nécessaire ». (Sainte-Beuve). Helmholtz avait « cette expression prompte, nette, élégante, cette économie continue du développement, qui s'alliait à sa fécondité intérieure et le servait à merveille. »

De cette fécondité extraordinaire on ne peut donner de meilleure preuve qu'un court aperçu de sa vie. A vingt-et-un ans, Helmholtz soutenait une thèse de médecine sur le système nerveux des invertébrés (*De fabrica systematis nervosi evertebratorum*), dans laquelle il démontrait l'existence d'une connexion entre les nerfs et les organes centraux, et émettait l'hypothèse, vérifiée depuis, que la même relation doit exister chez les vertébrés. L'année suivante, en 1843, il publiait un travail sur les fermentations, qui, malheureusement, passa à peu près inaperçu ; il y combattait, bien avant Pasteur, la théorie de la génération spontanée, et coïncidence curieuse, il attribuait aussi à la présence de germes répandus à la surface du mercure dont Gay-Lussac s'était servi dans une de ses expériences, l'origine des fermentations qu'il avait observées. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que le jeune savant avait passé les vacances d'automne à l'hôpital, malade du typhus, et que c'était grâce aux économies qu'il avait réalisées pendant ce temps qu'il avait pu acheter le microscope qui avait servi à ses recherches.

Helmholtz a été successivement professeur d'anatomie à l'École des Beaux-Arts de Berlin (1848) professeur de physiologie à l'Université de Kœnigsberg (1849), où il remplaça Brucke, puis à Bonn (1855), et à Heidelberg (1858). Pendant toute cette partie de sa vie, il s'occupa surtout de recherches physiologiques ; c'est alors, en particulier, qu'il publia son *Optique physiologique*, ses Mémoires sur l'oreille et sur le timbre des sons.

L'*Optique physiologique* est devenue depuis longtemps classique. Au moment où fut écrit cet ouvrage, on ne possédait encore qu'un amas de résultats sans lien et souvent contradictoires. Helmholtz insiste dans sa préface sur la nécessité de grouper les faits : il préfère baser sa classification sur un principe discutable, plutôt que de laisser les faits non classés ou en opposition apparente. Il y a à cela d'excellentes raisons ; un classement quelconque des faits est l'origine d'une théorie plus générale, dont le raisonnement tire des conséquences qu'il faut vérifier, et qui sont le point de départ de recherches nouvelles. C'est dans ce livre que Helmholtz décrit le premier appareil qui ait servi à rendre visible l'intérieur de l'œil, et qui fut remplacé peu de temps après par l'ophtalmoscope que nous connaissons. Il avait été amené à le concevoir à la suite d'une observation que lui avait communiquée une personne qui portait des lunettes, et qui avait remarqué qu'elle pouvait apercevoir le fond de l'œil d'un sujet en y renvoyant la lumière d'une lampe réfléchie par la face antérieure des verres. Dans son ouvrage, Helmholtz distingue soigneusement les sensations proprement dites (*Empfindungen*) qui agissent sur les nerfs optiques et les représentations (*Wahrnehmungen*) que nous en déduisons des objets extérieurs, et, à ce propos, il s'efforce de délimiter exactement la physiologie des sens et la psychologie proprement dite. Cette préface de la troisième partie de son livre renferme des pages que beaucoup de philosophes feraient bien de méditer.

L'étude des sensations auditives attira aussi Helmholtz, qui y fut peut-être doublement poussé par son instinct artistique musical, et par la nature plus proprement physique des recherches à effectuer. Dans cette voie, il a presque tout découvert ; Ohm avait précisé les idées relatives à la nature des sons simples, mais il restait un problème sans cesse posé : à quoi tiennent les différences d'impression qu'exercent sur nous divers instruments rendant la même note ? Helmholtz montra que la différence objective résidait dans la superposition à la note principale de notes plus élevées, d'*harmoniques*, variables avec chaque instrument, et il étudia dans un grand nombre de cas les différentes vibrations dont la présence simultanée détermine le *timbre* des sons. La langue allemande possède, pour traduire ce mot, une belle expression figurée ; elle appelle le timbre : *couleur du son* (*Klangfarbe*) ; de même qu'il y a une infinité de verts ou de bleus, la même note, donnée par tel ou tel instrument, cause une sensation différente.

L'*Optique physiologique* a été traduit en français par MM. Javal et Klein, la *Théorie physiologique de la musique* par M. G. Guéroult.

L'existence de ces harmoniques peut, dans certains cas, être révélée par l'oreille seule, mais ce moyen n'est pas très sûr, car nous sommes tellement habitués à entendre des sons complexes, qu'un son pur nous semble creux et plus bas qu'il n'est réellement. Mais des expériences très simples permettent de séparer les divers harmoniques ; par exemple on peut, en appuyant légèrement sur tel ou tel point d'une corde vibrante, donner à tel ou tel harmonique une importance prépondérante ; mais il n'est pas nécessaire, pour obtenir une vibration, d'annuler les autres ; par exemple on peut produire un son auprès de la caisse ouverte d'un piano ; les cordes qui rendent des sons de même hauteur que chaque harmonique se mettent à vibrer. Helmholtz a construit un appareil composé d'une série de résonateurs reliés à des flammes vibrantes ; l'émission d'un son au voisinage produit des dentelures sur un certain nombre de flammes. Enfin, il a complété l'analyse par la synthèse ; une série de diapasons entretenus électriquement, et munis de caisses de résonnance dont l'ouverture peut varier, reproduit des sons ayant le timbre d'un instrument quelconque, ou même de la voix humaine.

Cette étude des sons vocaux a conduit Helmholtz à des résultats d'une haute importance ; pour prononcer chaque voyelle, la bouche a une forme déterminée et, par suite, renforce des sons déterminés, ce qu'on peut reconnaître en approchant des lèvres une série de diapasons ; il y en a, pour chaque voyelle, un ou deux dont le son est notablement renforcé. On a ainsi un moyen de fixer, avec précision, le son correspondant à chaque voyelle, son qui varie toujours un peu avec les individus. On peut aussi en déduire les relations mutuelles de ces sons ; Helmholtz a groupé les voyelles dans le tableau ci-contre :

	A	
O		É
	EU	
OU		I
	U	

On sait que, depuis la découverte du Sanscrit, au commencement de ce siècle, la linguistique est entrée dans une voie véritablement scientifique ; on a reconnu, en particulier, l'existence d'une famille de langues *indo-européennes* qui présentent entre elles les rapports les plus intimes ; il était donc naturel de les supposer issues d'une origine commune, d'effectuer une comparaison complète entre les diverses formes d'une même racine, et d'essayer d'en

déduire la forme de la racine elle-même. Dans ce travail, on trouve naturellement que les sons primitifs ont subi des modifications multiples ; pour se guider à travers toutes ces transformations, il est nécessaire de remonter à leur origine *physiologique* ; or, la cause première ne peut être qu'un changement continu de la forme de la bouche, et le tableau des voyelles nous indiquera quels sont les sons qui peuvent se rapprocher les uns des autres. Pour prendre un exemple bien connu, on sait combien l'*a* est fréquent en sanscrit ; cet *a* correspond très fréquemment à un *e* ou un *o* latin ou grec ; en grec même les trois sons *a*, *e*, *o*, se remplacent souvent l'un l'autre dans la série des formes d'un même verbe ; ces faits sont une conséquence de la relation intime entre les trois voyelles, et qui s'aperçoit sur le tableau.

Les recherches physiques proprement dites avaient toujours attiré Helmholtz qui, paraît-il, n'avait débuté par la médecine qu'à contre-cœur; il revint exclusivement à la physique dans la suite et, en 1871, il était nommé professeur à l'Université de Berlin. Dès lors, il devint le premier savant de l'Allemagne. En 1883, l'empereur lui conféra des titres de noblesse.

C'est en 1847 qu'avait été présenté à la Société de physique de Berlin le célèbre Mémoire *Sur la conservation de la force*; encore imprégné dans sa préface d'idées métaphysiques dont l'esprit vigoureux de Helmholtz sut se débarrasser plus tard, ce livre coordonnait pour la première fois les notions encore confuses que plusieurs savants agitaient à cette époque ; il leur donnait cette forme précise qu'elles ont gardée depuis, et en même temps, il en faisait les applications les plus fécondes dans le domaine de l'électricité et de l'électromagnétisme. Depuis, l'introduction de la notion d'énergie, les travaux de Clausius et de Rankine ont transformé l'expression mathématique du principe, et ont permis d'en utiliser toute la fécondité; mais, quelque utilité qu'aient eue ces recherches, il ne faut pas oublier qu'elles sont moins directement novatrices que les considérations exposées dans le livre de Helmholtz. La science était, à cette époque, à la recherche d'une formule précise qui exprimât les résultats déjà connus, et qui pût s'appliquer à des phénomènes qu'on n'avait pas encore étudiés à ce point de vue : c'est Helmholtz qui l'a trouvée.

Helmholtz part de l'hypothèse qu'il est impossible, par quelque combinaison des corps naturels que ce soit, de créer de rien une force motrice continue. Déjà Carnot et Clapeyron avaient déduit théoriquement de ce principe une série de résultats, les uns comme les autres non encore soumis au contrôle de l'expérience, sur les chaleurs spécifique et latente des corps les plus variés de la nature. Son but est d'appliquer successivement le principe à toutes les branches de la physique, soit pour montrer qu'il est applicable à tous les cas où les lois des phénomènes sont déjà suffisamment déterminées, soit pour déduire, en s'en aidant et en s'appuyant sur les analogies multiples des cas mieux connus, les lois des phénomènes qui ne sont pas encore complètement étudiées, et, par suite, fournir un guide à l'expérience.

De l'impossibilité du mouvement perpétuel, Helmholtz passe au principe de la conservation de la force vive, qu'il applique à toutes les actions moléculaires ; il en résulte que, pour lui, toute disparition de force vive apparente doit être compensée par une production de force vive interne équivalente ; cette force vive interne est la chaleur.

C'est aussi dans le mémoire sur «la conservation de la force» que Helmholtz énonce, pour la première fois, avec une netteté parfaite, un principe qui ne parut peut-être pas nouveau à plusieurs physiciens, et qu'on avait déjà pressenti ou admis, mais sans le formuler explicitement. Il le démontrait en ces termes : « Si l'on considère une pile en activité pendant un certain laps de temps, on n'y observe aucune modification, sauf dans la composition chimique et dans les quantités de chaleur mises en jeu ; la loi de la conservation de l'énergie exige donc que la chaleur réellement mise en jeu pendant ce laps de temps, soit égale à la chaleur que mettraient en jeu les réactions chimiques produites pendant ce temps ». Cet énoncé a été vérifié par les mesures calorimétriques directes de Favre ; ces recherches ont montré que la quantité de chaleur dégagée du sein d'une même pile varie avec la résistance extérieure, et qu'elle est toujours plus faible que la quantité de chaleur que dégage la réaction chimique se produisant seule ; mais la chaleur dégagée dans le circuit extérieur « est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les éléments d'un couple, pour former une somme égale à la chaleur totale correspondant uniquement aux réactions chimiques ».

Cette loi est considérée encore aujourd'hui comme rigoureusement exacte, mais il n'en est pas de même d'une conséquence que Helmholtz avait cru pouvoir en tirer, et qui était identique à une proposition déjà énoncée par Joule, en 1845. L'intensité I du courant dans une pile est le quotient de la force électromotrice E par la résistance R et la quantité de chaleur *dégagée dans les résistances* est proportionnelle à I^2R ou EI; Helmholtz et Joule croyaient que cette quantité EI est équivalente à la chaleur correspondant aux réactions chimiques; en d'autres termes que, pour une même valeur du courant, la force électromotrice d'une pile est proportionnelle à cette quantité de chaleur. L'expérience s'est prononcée contre cette manière de voir ; elle a montré que la *chaleur voltaïque* dégagée dans les résistances n'est pas égale à la *chaleur chimique* ; Helmholtz a reconnu son erreur, et il a donné lui-même une théorie

nouvelle basée sur l'application du principe de Carnot aux phénomènes électriques ; cette théorie fournissait l'expression de la différence observée entre la chaleur voltaïque et la chaleur chimique. Mais avant d'exposer ces résultats, il sera utile de jeter un coup d'œil sur le développement des idées dans l'intervalle.

De la proposition de Joule et Helmholtz découlaient d'importantes conséquences relatives au fonctionnement des électromoteurs ; quand le courant passe dans une de ces machines, il cesse d'être égal au quotient de la force électromotrice par la résistance totale, il *diminue*, et par suite aussi, la quantité de chaleur perdue, proportionnelle à RI^2 diminue; la diminution se retrouve sous forme d'une quantité équivalente de travail. Ainsi, en définitive, le travail fourni par un électromoteur l'est aux dépens de la quantité de chaleur dégagée dans les résistances, de la chaleur *voltaïque* ; il est donc évident qu'on augmentera ce travail en produisant la plus grande partie possible de la chaleur voltaïque à l'*extérieur* de la pile, c'est-à-dire en diminuant sa *résistance intérieure*. Favre croyait « que la faible résistance d'une pile bien construite pouvant devenir presque négligeable, il serait possible de transporter hors de la pile la presque totalité du travail moteur (1) dégagé par l'action chimique » En fait, ses expériences prouvèrent qu'il n'en était rien ; le produit de la résistance totale du circuit mesurée directement, par le carré de l'intensité, *n'est pas égal* à la chaleur chimique ; « toute la chaleur que développe l'action chimique ne se retouve pas dans le circuit, puisque celui-ci donne toujours, quel que soit son développement, dans les expériences inscrites au tableau, le nombre constant 15000, tandis que l'action chimique produit 18685 unités de chaleur ; une quantité qui serait (dans les conditions où je me suis placé) de 3600 calories environ, est employée à vaincre une résistance sur la nature de laquelle je n'oserais émettre aucune hypothèse. »

Dans ces expériences, la chaleur chimique était supérieure à la chaleur voltaïque ; Favre lui-même trouva un exemple où l'inégalité était en sens inverse ; de nombreuses recherches fournirent de nombreux exemples des deux cas, si bien qu'Edlund en 1869 concluait : « La quantité de chaleur que les phénomènes chimiques produisent dans les couples n'a aucune relation immédiate avec la chaleur consommée par les forces électromotrices, et par conséquent, cette dernière ne peut être calculée au moyen de la première. »

Que telle fût ou non l'opinion générale, il est certain que personne ne tentait d'établir une relation entre les deux quantités certainement inégales; divers savants avaient seulement essayé d'expliquer, ou plutôt de faire concevoir la possibilité de cette différence par des considérations sur la nature des actions atomiques; nous trouvons cependant, dans un travail de Hirn, une phrase qui exprime très nettement une idée exacte, à savoir que cette chaleur additionnelle dont Favre avait constaté le développement constant au sein de la pile « est, quant à son origine, comparable ou même identique, à celle qui se développe par la compression d'un gaz, par la condensation d'une vapeur, par la solidification d'un liquide ». Le développement de cette idée va nous fournir des notions précises sur le fonctionnement d'une pile.

La grande idée qui domine et inspire les théories modernes est le rapprochement entre les phénomènes qui se produisent dans les piles et les actions thermo-mécaniques plus simples auxquelles on a appliqué depuis longtemps le principe de l'équivalence et le principe de Carnot. Pour établir ce rapprochement, nous allons rappeler d'abord quelques faits bien connus.

Considérons, par exemple, la congélation de l'eau dans des conditions où elle est *réversible;* nous distinguerons trois faits : 1° Le liquide change d'état, c'est-à-dire que son énergie varie; nous désignerons par U la *diminution* de l'énergie; 2° il y a dégagement de chaleur Q; 3° il y a production de travail extérieur mesuré en calories T. Le principe de l'équivalence s'exprime par l'équation :

$$U = Q + T.$$

Supposons que nous produisions la même transformation, par une voie quelconque, non réversible; la diminution d'énergie sera la même, mais la quantité de chaleur dégagée sera $Q + Q_1$ et le travail extérieur $T - T_1$ et l'on aura

$$U = Q + Q_1 + T - T_1 \quad (Q_1 = T_1)$$

Or, il résulte du principe de Carnot que la quantité Q_1 est essentiellement *positive*, et cela quels que soient la grandeur et le signe de U, de Q et de T; la quantité de chaleur *dégagée* dans une solidification non réversible de l'eau est *supérieure* à 80 calories; dans une liquéfaction non réversible de la glace, la quantité de chaleur *dégagée* sera $-$ 80 calories $+ Q_1$, c'est-à-dire que la quantité de chaleur *absorbée* sera *inférieure* à 80 calories.

Les mêmes considérations s'appliquent à tous les phénomènes étudiés en thermo-dynamique, y compris les phénomènes plus simples tels que la compression d'un gaz. Dans tous

(1) Favre croyait que le travail moteur pouvait être équivalent à la quantité de chaleur RI^2, ce qui n'est pas exact ; on rectifierait son énoncé en disant au lieu de travail moteur : chaleur voltaïque.

les cas, nous constatons des actions thermiques et mécaniques dont la grandeur relative varie suivant la façon dont s'opère la transformation, le minimum de chaleur dégagée correspondant à la transformation réversible. Inversement, quand on constate dans une transformation irréversible la production d'une certaine quantité de chaleur totale, on ne doit pas considérer cette quantité comme simple ; elle est la somme de deux quantités dont l'une, positive ou négative, est celle qu'on aurait observée seule dans une transformation réversible, et l'autre, *toujours positive*, doit sa puissance à l'irréversibilité de la transformation.

Deux quantités restent donc constantes, toutes les fois qu'on exécute une transformation ayant un état initial et un état final déterminés, la variation d'énergie U et la quantité de chaleur Q ; la différence $Q^1 + T - T_1$ peut affecter une forme quelconque, $T' - T_1$ peut être de même signe que T ou de signe différent, à la seule condition que Q_1 soit positif; cette quantité d'énergie $U - Q$, qui peut ainsi se manifester sous divers aspects, a été appelée par Helmholtz : *énergie libre* (*freie Energie*); la quantité Q qui apparaît toujours sous forme de chaleur est l'*énergie dépendante* (*gebundene Energie*).

Passons à des phénomènes plus compliqués, aux phénomènes chimiques, et bornons-nous, pour simplifier, au cas où le travail extérieur $T - T_1$ est sensiblement nul, c'est-à-dire où il n'y a pas de dégagement de gaz. Nous constatons immédiatement que ces phénomènes sont accompagnés généralement d'effets calorifiques, mais nous savons que toute quantité de chaleur dans un phénomène irréversible doit se scinder en deux termes Q et Q_1 et nous sommes amenés à nous demander immédiatement comment nous pourrions effectuer la distinction. La considération des phénomènes électro-chimiques va nous fournir la solution : dans une pile, certains dégagements de chaleur ne se produisent plus complètement *à l'endroit* où s'effectue la réaction ; ils ont lieu, au moins en partie, dans les résistances, et *ils sont toujours positifs*.

D'ailleurs, la quantité d'énergie correspondante ne se manifeste pas nécessairement sous forme de chaleur; elle peut aussi devenir du travail mécanique, si l'on ferme la pile sur un électromoteur. Si enfin, au lieu de laisser marcher le moteur, nous lui appliquons des forces, de façon qu'il crée une force électromotrice opposée à celle de la pile, nous pourrons renverser le courant, et produire dans la pile des réactions chimiques de sens contraire à celles qui se produisaient précédemment ; il se dégagera encore de la chaleur dans les résistances, mais à l'intérieur de la pile, la quantité de chaleur totale produite aura varié ; la chaleur de Joule aura même valeur, mais la quantité additionnelle qu'observait Favre aura *changé de signe*. Pour revenir aux notations précédentes, nous constatons que, (T étant toujours nul) dans le cas de la pile sans moteur, Q_1 est *positif* et T_1 nul; dans le cas de la pile actionnant un moteur Q^1 est *positif* et T_1 positif; dans le cas où le courant est renversé, Q *change de signe*, Q_1 est *positif* T_1 négatif; les quantités Q et $Q_1 - T_1$ présentent donc exactement les propriétés caractéristiques de l'énergie dépendante et de l'énergie libre.

Jetons maintenant un regard sur le chemin parcouru ; des principes de la Thermodynamique nous avons déduit la notion d'énergie libre pour les corps qui peuvent subir des transformations réversibles ; pour les phénomènes chimiques, Helmholtz observe que nous pouvons les renverser au moyen de la pile, et constate l'existence de quantités dont les propriétés sont les mêmes que celles qui résultent, dans le premier cas, du principe de Carnot, c'est-à-dire qu'il démontre la possibilité d'appliquer ce principe aux phénomènes chimiques.

La découverte de la dissociation avait brisé définitivement toute barrière entre la Physique et la Chimie, mais s'il était intéressant d'avoir montré que nulle part on ne pouvait tracer de ligne de démarcation, il restait à utiliser la considération des caractères communs pour édifier une théorie générale ; c'est ce qu'a fait Helmholtz.

Arrivé à cette vue profonde sur la nature des phénomènes chimiques, Helmholtz en a déduit les conséquences analytiques ; dans le cas des piles réversibles, c'est-à-dire de celles qu'un courant passant en sens inverse régénère entièrement, comme la pile de Daniel à sulfates, il a donné une formule qui exprime en fonction de la température et de la force électromotrice, la *valeur* de cette différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque dont il avait indiqué la nature. Cette formule est d'ailleurs identique d'aspect à celle qui donne les chaleurs de compression, de solidification, etc. ; à température constante, comme l'avait présenté Hirn; elle a donné lieu à de nombreuses expériences qui l'ont vérifiée avec une précision au moins égale à celle qu'on a obtenue dans l'étude des phénomènes purement physiques.

Au point de vue qualitatif, la formule exprime ce fait très simple, que lorsque la chaleur chimique est supérieure à la chaleur voltaïque, c'est-à-dire lorsque le passage du courant dégage de la chaleur (indépendamment de la chaleur de Joule) la force électromotrice diminue quand la température s'élève, et inversement. Les piles pour lesquelles la chaleur chimique est égale à la chaleur voltaïque, ont une force électromotrice indépendante de la température.

Une autre conséquence importante de ces considérations est que le principe du travail maximum ne peut plus être considéré comme la loi fondamentale des réactions chimiques. D'après ce principe, en effet, toute réaction chimique *dégagerait* une quanti é de chaleur *positive*. Nous avons vu plus haut qu'à tout phénomène irréversible correspond un dégagement de chaleur positif Q_1 mais ce dégagement n'est pas seul, et la quantité mesurée dans le calorimètre est $Q+Q_1$ sur le signe de laquelle nous ne savons rien. Il n'est pas discutable que, dans le cas où agissent les forces d'affinité puissantes, le plus grand dégagement de chaleur ne coïncide avec la plus grande affinité, autant que celle-ci peut se reconnnaître dans la formation et la décomposition des combinaisons chimiques. Mais la coïncidence n'a pas toujours lieu Remarquons que les forces chimiques peuvent produire non seulement de la chaleur,mais aussi d'autres formes de l'énergie, et cela sans qu'il en résulte aucunement une variation de température correspondante à la quantité d'énergie mise en jeu, comme cela a lieu par exemple dans la production de travail par les piles ; il semble dès lors indiscutable que, même dans les phénomènes chimiques, il faut établir une distinction entre la partie de leurs forces d'affinité, qui peut librement se transformer en d'autres formes de travail (énergie libre) et la partie qui ne peut se manifester que sous forme de chaleur.

«Toute transformation qui s'effectue d'elle-même à partir de l'état d'équilibre à température constante sans l aide d'un travail extérieur ne peut se produire que de telle façon que l'énergie libre diminue. » C'est bien ce que nous avons dit plus haut ; $U-Q$ qui est la diminution d'énergie libre, est toujours positif dans un phénomène irréversible ; le calorimètre mesure U, qui peut avoir un signe quelconque. Le principe du travail maximum n'est donc vrai que pour les réactions énergiques qui s'accomplissent très loin des conditions de réversibilité.

La partie la plus complètement originale du Mémoire était l'ébauche de la théorie de l'induction électromagnétique ; dans ces quelques pages, on voit naître l'idée première du potentiel électrodynamique dont Helmholtz a tiré plus tard la théorie complète de l'induction et les lois des forces qui s'exercent entre les courants. Il a d'ailleurs complété ce sujet par ses Mémoires sur la polarisation diélectrique et magnétique.

C est en effet un des caractères les plus marqués des travaux de Helmholtz que cette continuité de recherches dans la même voie ; au début de ses recherches en physique, il publiait un livre qui serait peut-être encore aujourd'hui le meilleur résumé condensant ce qui a été fait depuis, et à la fin de sa carrière, il nous a donné une série d'admirables Mémoires sur les applications du principe de la moindre action à la thermodynamique et à l'électrodynamique. Il nous avait montré d'abord avec précision ce qu'il fallait considérer dans chaque phénomène pour établir ce lien dont on pressentait alors l'existence ; il a fait voir depuis que toutes les lois de ces phénomènes pouvaient se déduire d'un même principe général dont découlent également les équations de la mécanique, c'est en cela que consiste proprement l'unité du monde physique, bien plus que dans la possibilité douteuse de créer des systèmes mécaniques tangibles ayant les mêmes propriétés que les particules invisibles des corps. Helmholtz ne s'est jamais laissé égarer dans les hypothèses moléculaires ; il était convaincu que le physicien doit rechercher le *comment* et non le *pourquoi* des choses, et il nous a donné dans ses travaux d'admirables modèles de méthode scientifique. Il nous a montré comment on doit appliquer les mathématiques à la physique, comment on peut raisonner rigoureusement avec simplicité, et son silence est certainement une condamnation de cette débauche de calculs à laquelle on s'est trop souvent livré à propos d'hypothèses sur la valeur desquelles il est impossible de se faire illusion. Cette circonspection ne l'empêchait pas de découvrir des faits nouveaux ; sa théorie de la pile en est un exemple ; mais il savait éviter de donner à ses hypothèses cet aspect vague et élastique qui empêche de les considérer comme définitives, tout en permettant de leur faire expliquer tout ce qu'on veut. Ses théories ont mené à des lois numériques parfaitement précises, que les recherches expérimentales les plus soignées ont vérifiées.

Une telle profondeur de pensée, jointe à une si parfaite rigueur de méthode, ne pouvaient manquer de donner à Helmholtz les idées les plus fermes sur le rôle véritable de la science et sur son avenir ; il ne croyait pas que les applications pr tiques réalisées à notre époque fussent le but de la science, et il disait qu'on devait s'attendre à rencontrer toujours des phénomènes de plus en plus nouveaux et imprévus, surtout dans le domaine de la psychologie Mais il croyait fermement qu'il y a des problèmes que le savant ne doit pas aborder, et un jour que, dans une conversation sur le spiritisme, on lui demandait s'il pensait que la science arriverait un jour à franchir ses bornes actuelles, il répondit : « Dans les phénomènes de la vie psychique et leur corrélation avec la nature, oui ; mais au-delà, non (1) ». C'est, je crois, une parole qu'entendront avec plaisir tous les savants, quelle que soit l'idée qu'ils se fassent sur la nature ou l'existence de cet *au-delà*.

(1) *Deutsche Rundschau*. Octobre 1894.

SUR LA COMPOSITION ET LES EXIGENCES DES CÉRÉALES

Par **M. H. Joulie**.

(*Suite*.) (1)

Influence de la variété.

Le froment paraît appartenir botaniquement à un type unique qui s'est plus ou moins modifié suivant les milieux où il a été cultivé. Ces modifications se multiplient de plus en plus. On n'en comptait guère qu'une quinzaine au seizième siècle. Aujourd'hui on en connaît plus de deux cents, qui se groupent en cinq divisions bien caractérisées, qui sont :

1° Le blé tendre (*Triticum sativum*) ; 2° Le blé poulard (*Triticum turgidum*) ; 3° Le blé dur (*Triticum durum*) ; 4° L'épeautre (*Triticum spelta*) ; 5° L'engrain (*Triticum monococcum*).

On trouve encore dans les auteurs deux autres espèces : le blé de Pologne (Triticum polonicum), et l'amidonnier (Triticum amyleum). Mais la première peut être rattachée au type blé dur et la seconde à l'épeautre, ainsi que le propose très judicieusement M. H. de Vilmorin dans son remarquable ouvrage intitulé «*Les meilleurs blés*».

Chacun de ces groupes, que l'on désigne sans le nom d'espèce, comprend un grand nombre de variétés. Toutes celles que nous mentionnerons dans ce Mémoire appartiennent aux trois premiers groupes, dont le grain est surtout employé pour la production de la farine.

Bien que toutes ces variétés ne diffèrent entre elles que par des caractères botaniques de peu d'importance, et paraissent dériver d'un type unique, en les voyant présenter au point de vue cultural des propriétés fort différentes, les unes se plaisant dans des terres où d'autres sont presque improductives, nous avons dû nous demander si les modifications qui avaient imprimé à chacune de ces races son cachet particulier n'en avaient pas, en même temps, modifié les exigences, et si la composition type du blé ne devrait pas être recherchée isolément pour chacune des nombreuses variétés cultivées, ce qui exigerait évidemment des travaux d'une étendue à peine calculable.

Le moyen de trancher cette grave question était évidemment de comparer entre elles les analyses d'un certain nombre de variétés cultivées à part, mais sur un terrain semblable, la même année, avec les mêmes soins et, puisqu'il importe d'avoir des types arrivés au maximum possible de développement, je ne pensais pas pouvoir mieux m'adresser qu'à mon savant ami, M. Henri de Vilmorin, qui cultive chaque année, à Verrières, un grand nombre de variétés de blés sur de petites surfaces et avec des soins tout spéciaux, dans le but de produire des semences de choix.

Ce n'est pas de la grande culture. C'est bien plutôt du jardinage très méthodique et très perfectionné, dans lequel on sait obtenir de chaque plante un développement extraordinaire, et qui doit se rapprocher beaucoup du maximum possible. J'ai donc soumis à l'analyse divers échantillons des blés que M. de Vilmorin a bien voulu me procurer.

En 1876, j'ai examiné deux blés seulement, quatre en 1877, un en 1878, et quatre en 1883, provenant des cultures de Verrières, soit, en tout, 11 analyses doubles, dans lesquelles je prends les résultats suivants :

1° Blés de 1876. — N° 1 Blood-red, ou Golden-drop, ou Rouge d'Ecosse. — 2 Pétanielle blanche, ou hybride Galland.

	BLÉS DE 1876	N° 1 Blood-red	N° 2 Pétanielle blanche
	Poids moyen d'une tige sèche, racines comprises..	4 gr. 007	6 gr. 380
	Éléments utiles dans 1,000 kilos de matière sèche, racines comprises.		
A la floraison.	Azote	7k.53	9k.48
	Acide phosphorique	5 21	9 24
	— sulfurique	3 43	4 18
	Chaux	3 34	4 01
	Magnésie	1 22	1 88
	Potasse	19 28	22 61
	Soude	0 00	5 47
	Oxyde de fer	1 39	5 94
	Silice	72 29	81 03 (2)

Il résulte de ces chiffres que déjà, à la floraison, le blé n° 2 était plus développé que le blé n° 1, et était aussi plus riche de tous les éléments tirés du sol.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison de Septembre 1894, p. 641, d'Octobre 1894, p. 731.

(2) L'acide sulfurique ayant été dosé sur les cendres, par l'ancienne méthode classique, et les échantillons n'ayant pu être retrouvés pour refaire ces dosages, les chiffres donnés ici ne sont que des minima.

Les mêmes blés, repris à maturité, ont donné les résultats suivants :

		N° 1	N° 2
A maturité.	Poids moyen d'une tige sèche racines comprises....	6g.370	7g.689
	— sans les racines.	5 174	7 025
	Grain sec par épi....................................	1 814	1 617
	— pour 100 de plante sèche sans les racines.	35 10	23 01
	Éléments utiles dans 1,000 kilos de matière sèche, racines comprises.		
	Azote....................................	6k.52	7k.30
	Acide phosphorique....................................	4 07	3 11
	— sulfurique....................................	2 48	2 89
	Chaux....................................	2 49	3 18
	Magnésie....................................	1 13	1 31
	Potasse....................................	10 89	11 78
	Soude....................................	1 07	0 72
	Oxyde de fer....................................	4 88	1 44
	Silice....................................	56 87	53 79

On voit que, pour la plupart des éléments utiles, la richesse de la plante s'est abaissée entre la floraison et la maturité, bien que son poids ait, au contraire, augmenté. Mais pour se rendre compte du mouvement qui s'est produit, il ne suffit pas de comparer la richesse en millièmes, de la plante aux deux époques. Il importe de connaître les quantités absolues de chaque élément qu'elle contenait à la floraison et à la maturité. Nous pourrions calculer ces quantités, au moyen des analyses précédentes pour une seule tige de chaque blé. Mais il est préférable de les calculer pour le nombre de tiges que portait une surface déterminée de terre, un hectare, par exemple. Nous rendrons ainsi les résultats donnés par les blés de M. de Vilmorin comparables à ceux de la grande culture que nous examinerons ensuite. Le compte exact des tiges que portait un mètre carré de ces blés n'a malheureusement pas été fait. Mais nous savons que les blés sont cultivés à Verrières de manière à donner environ 180 épis sur $0^{mc}70$ de surface, ce qui conduit à environ 260 tiges avec épis au mètre carré et, par conséquent, à 2,600,000 tiges à l'hectare. C'est le nombre que nous avons adopté pour rapporter à l'hectare les résultats des analyses précédentes.

		N° 1	N° 2
A la floraison.	Poids de 2,600,000 tiges sèches, racines comprises...	10418 k.	16586 k.
	Éléments utiles contenus.		
	Azote....................................	78k.45	157k.25
	Acide phosphorique....................................	54 28	153 27
	— sulfurique....................................	35 73	69 33
	Chaux....................................	34 79	66 52
	Magnésie....................................	12 71	31 18
	Potasse....................................	200 86	375 05
	Soude....................................	0 00	90 74
	Oxyde de fer....................................	14 48	98 53
	Silice....................................	753 12	1344 12
A maturité.	Poids de 2,600,000 tiges sèches, racines comprises..	16562 00	19991 00
	Divisées comme suit :		
	Paille....................................	8736	14068
	Grain....................................	4716	4204
	Racines....................................	3110	1719
	Éléments utiles contenus :		
	Azote....................................	107k.98	145k.93
	Acide phosphorique....................................	67 41	62 17
	— sulfurique....................................	41 07	57 77
	Chaux....................................	41 24	63 57
	Magnésie....................................	18 71	26 19
	Potasse....................................	180 36	235 49
	Soude....................................	17 72	14 39
	Oxyde de fer....................................	80 72	28 79
	Silice....................................	941 88	1075 31

Ces deux blés, bien que cultivés à côté l'un de l'autre, sur le même sol, se sont donc comportés d'une manière bien différente Pour le n° 1, l'absorption des éléments du sol a con-

tinué à s'opérer après la floraison, et la masse de chaque élément absorbé, à part la potasse, a augmenté jusqu'à la maturité. Pour le n° 2, l'absorption a été beaucoup plus active jusqu'à la floraison, puis elle s'est arrêtée, et, de la floraison à la maturité, la plante a perdu des quantités importantes de tous les éléments d'abord absorbés.

Toutefois, malgré les pertes éprouvées entre la floraison et la maturité, le blé n° 2 se trouve encore, à la maturité, plus chargé de presque tous les éléments utiles, que le blé n° 1. Il est donc évident que le blé n° 2 possède des facultés d'absorption supérieures, puisqu'il a pu extraire du même sol, dans le même temps, des quantités plus considérables des mêmes éléments nutritifs. Il est à remarquer, cependant, que malgré cette alimentation plus large, malgré la production d'une quantité de matière sèche plus élevée sur la même surface de terre, la grenaison a été moindre pour le blé n° 2, puisqu'il n'en a produit que 23.01 °/₀ au lieu de 35.10 °/₀ que nous trouvons au n° 1. Nous pourrions déjà conclure de cette observation que les différentes variétés de blé ont des aptitudes d'absorption notablement différentes. Mais cette conclusion ayant une grande importance, il nous paraît nécessaire de la confirmer par des observations plus nombreuses. Voici donc d'autres analyses faites en 1877 sur trois autres variétés provenant également des cultures de M. de Vilmorin, à Verrières :

2° Blés de 1877. N° 1. — Victoria blanc ; N° 2. — Blé à balles noires; N° 3. — Blé de Xérès.

	BLÉS DE 1877	N° 1 Victoria blanc	N° 2 Blé à balles noires	N° 3 Blé de Xérès
A floraison.	Poids moyen d'une tige sèche, racines comprises	3g.483	1g.962	3g.744
	Éléments utiles dans 1,000 kilos de matière sèche, racines comprises.			
	Azote	9k.30	16k.80	14k.28
	Acide phosphorique	8 53	6 88	6 46
	— sulfurique	2 82	2 93	2 56
	Chaux	4 37	5 28	4 62
	Magnésie	1 20	0 32	0 37
	Potasse	20 67	26 76	17 78
	Soude	0 00	2 16	3 90
	Oxyde de fer	2 53	1 56	1 13
	Silice	120 87	80 29	61 95
A maturité.	Poids d'une tige moyenne sèche, racines comprises	4g.960	3g.111	5g.436
	Poids d'une tige moyenne sèche, sans racines	3 733	2 779	4 780
	Grain sec par épi	1 059	1 007	1 398
	Grain sec °/₀ de plante sèche sans racines	28 32	33 80	29 24
	Eléments utiles dans 1,000 kilos de matière sèche, racines comprises.			
	Azote	8k.86	12k.20	10k.70
	Acide phosphorique	5 15	7 50	5 39
	— sulfurique	2 41	2 05	1 47
	Chaux	2 96	3 07	3 35
	Magnésie	0 38	1 22	1 10
	Potasse	10 26	11 29	6 97
	Soude	0 30	1 80	0 00
	Oxyde de fer	3 75	1 35	2 51
	Silice	133 92	50 28	64 37

Pour la récolte à l'hectare, voir le tableau de la page 810.

En 1877, comme en 1876, les trois variétés examinées, bien que cultivées côte à côte et dans des conditions aussi identiques que possible, se sont comportées bien différemment à l'égard des divers éléments utiles.

Pour les trois blés, l'azote absorbé a augmenté de la floraison à la maturité, mais la quantité absorbée par le blé n° 3 a été beaucoup plus forte que pour les deux autres.

L'acide phosphorique a diminué dans le blé n° 1, beaucoup augmenté dans le n° 2, et modérément augmenté dans le n° 3, et a fini par arriver à des quantités presque égales dans les trois blés, à la maturité, tout en laissant l'avantage au blé n° 3, tandis qu'à la floraison, c'était le blé n° 1 qui était le plus riche.

La chaux est restée à peu près stationnaire de la floraison à la maturité, mais a été absorbée très inégalement par les trois blés.

La magnésie a diminué dans le blé n° 1, et beaucoup augmenté dans les deux autres. A la floraison comme à la maturité les quantités absorbées sont très différentes.

La potasse a diminué pour les trois blés, suivant la règle générale, mais les diminutions sont très inégales, ainsi que les quantités contenues aux deux époques.

Les récoltes obtenues sont aussi très différentes, tant à la floraison qu'à la maturité.

Nous pourrions multiplier beaucoup les exemples de ce genre, mais il nous semble que les précédents sont suffisants pour établir que chaque variété a ses facultés propres d'absorption et d'utilisation des matériaux absorbés.

RÉCOLTE A L'HECTARE

Suite du Tableau précédent.

		N° 1	N° 2	N° 3
A floraison.	Poids de 2,600,000 tiges sèches, racines comprises	9.055k.	5.101k.	9.734k.
	Eléments utiles contenus :			
	Azote	84k.21	85k.69	139k.00
	Acide phosphorique	77 24	35 10	62 88
	— sulfurique	25 53	14 94	24 92
	Chaux	39 57	26 93	44 97
	Magnésie	10 87	1 63	3 60
	Potasse	187 17	136 50	173 07
	Soude	0 00	11 02	37 96
	Oxyde de fer	22 91	7 96	11 00
A maturité.	Silice	1094 48	409 56	603 02
	Poids de 2,600,000 tiges sèches, racines comprises	12896	8088	14.133
	Divisé comme suit :			
	Paille	6858	5128	8.793
	Grain	2753	2618	3.635
	Racines	3185	342	1.705
	Eléments utiles contenus :			
	Azote	114k.26	106k.76	151k.22
	Acide phosphorique	66 41	60 66	76 18
	— sulfurique	31 08	16 58	20 77
	Chaux	38 17	24 83	47 34
	Magnésie	4 90	9 87	15 54
	Potasse	132 31	91 31	98 51
	Soude	3 86	14 56	0 00
	Oxyde de fer	48 36	11 64	35 47
	Silice	1727 03	406 66	909 74

Il en résulte nécessairement que, suivant la composition du sol, certaines variétés auront leurs exigences mieux satisfaites que d'autres et, par conséquent, donneront de meilleurs résultats. D'où la nécessité, pour le praticien, de rechercher les variétés qui s'adaptent le mieux au sol qu'il cultive et à son climat,

Il en résulte malheureusement aussi que, dans l'avenir, chaque variété devra être étudiée à part, et que les recherches auxquelles nous nous sommes livré jusqu'ici, bien que très étendues déjà, ne sauraient nous donner une idée précise des exigences spéciales d'une variété déterminée. Elles nous serviront cependant à dégager certaines notions générales précieuses à connaître, et à fixer les exigences moyennes de la production du blé en général, quelles que soient les variétés cultivées.

Influence des circonstances météorologiques.

Mais si, toutes choses égales d'ailleurs, la variété peut intervenir puissamment pour modifier la composition du blé, ce n'est certainement pas la seule cause de variation que nous ayons à considérer. Les circonstances météorologiques ou, en d'autres termes, les caractères particuliers du climat et même de la saison exercent aussi, sur la composition de la plante, une influence qu'il importe de mettre en lumière.

Pour cela, il nous suffira de comparer la composition de la même variété de blé cultivée à Verrières pendant des années différentes. On en trouvera deux exemples dans les tableaux de la page 811 qui fixeront nettement les idées sur ce point.

Les chiffres montrent que, d'une année à l'autre, la composition du même blé peut varier dans des proportions considérables, et donner des différences tout aussi accusées que celles que nous avons constatées pour les variétés différentes, la même année. On voit aussi que d'une année à l'autre, le rendement en paille et en grain se modifie profondément.

Cependant, si on examine le mouvement des divers éléments entre la floraison et la maturité, il est facile de reconnaître que la même variété présente une certaine uniformité d'allures. Ainsi, nous constatons que pour la Pétanielle blanche, il y a eu, dans les deux cas, une très forte absorption d'azote et d'acide phosphorique avant la floraison, et une forte diminution entre la floraison et la maturité, tandis que pour le blé de Xérès, c'est le contraire qui s'est produit également dans les deux cas. La chaux et la magnésie ont diminué dans les deux Pétanielles blanches et ont, au contraire, augmenté dans les deux Xérès. Quant à la potasse, elle a partout diminué, suivant la loi précédemment établie, mais les quantités de

		PÉTANIELLE BLANCHE		BLÉ DE XÉRÈS	
	Année de l'expérience	1876	1878	1877	1883
A floraison.	Poids d'une tige moyenne sèche	6g.380	4g.413	3g.744	2g.169
	Composition des 1,000 kilos de plante sèche.				
	Azote	9k.48	16k.96	14k.28	18k.31
	Acide phosphorique	9 24	8 08	6 46	5 90
	— sulfurique	4 18	4 61	2 56	4 24
	Chaux	4 01	5 78	4 62	7 96
	Magnésie	1 88	1 13	0 37	1 86
	Potasse	22 61	36 69	17 78	18 70
	Soude	5 47	3 43	3 90	2 39
	Oxyde de fer	5 94	2 13	1 13	1 27
	Silice	81 03	140 69	61 95	39 87
A maturité.	Poids d'une tige moyenne sèche	7g.025	4g.595	4g.780	3g.362
	Grain sec par épi	1 616	0 667	1 398	1 061
	Grain sec °/° de la récolte sèche	23 01	14 64	29 24	31 57
	Composition des 1,000 kilos de plante sèche.				
	Azote	7k.30	14k.86	10k.70	20k.24
	Acide phosphorique	3 11	6 47	5 39	6 27
	— sulfurique	2 89	4 46	1 47	3 68
	Chaux	3 18	4 83	3 25	5 00
	Magnésie	1 31	0 57	1 10	1 69
	Potasse	11 78	25 71	6 97	6 16
	Soude	0 72	0 86	0 00	2 23
	Oxyde de fer	1 44	0 91	2 51	2 06
	Silice	53 79	66 31	64 37	53 65

En se servant de ces données pour calculer les quantités d'éléments utiles prélevées sur la surface d'un hectare contenant 2,600,000 tiges, on obtient les chiffres suivants :

RÉCOLTE A L'HECTARE

		PÉTANIELLE BLANCHE		BLÉ DE XÉRÈS	
	Année de l'expérience	1876	1878	1877	1883
A floraison.	Poids de 2,600,000 tiges sèches	16588k.	11473k.	9734k.	5639k.
	Eléments utiles contenus :				
	Azote	157k.25	194k.58	139k.00	103k.25
	Acide phosphorique	153 27	92 70	62 88	33 30
	— sulfurique	69 33	52 39	24 92	23 94
	Chaux	66 52	66 31	44 97	44 90
	Magnésie	31 18	12 96	3 60	10 51
	Potasse	375 05	420 94	173 07	105 47
	Soude	90 74	39 35	37 96	13 49
	Oxyde de fer	98 53	24 44	11 00	7 17
	Silice	1344 12	1614 13	603 02	224 81
A maturité.	Poids de 2.600.000 tiges sèches	18272	11944	12428	8741
	Ainsi divisé :				
	Paille	14068	10210	8793	5983
	Grain	4204	1734	3635	2758
	Eléments utiles contenus :				
	Azote	145k.93	175k.94	151k.22	176k.92
	Acide phosphorique	62 17	76 60	76 18	54 77
	— sulfurique	57 77	52 81	20 77	32 17
	Chaux	63 57	57 19	47 34	43 70
	Magnésie	26 19	6 75	15 54	14 81
	Potasse	235 49	304 41	98 51	53 81
	Soude	14 39	10 18	0 00	19 51
	Oxyde de fer	28 79	11 60	35 77	18 01
	Silice	1075 31	785 11	909 74	468 95

potasse absorbées et conservées par les deux Pétanielles sont beaucoup plus importantes que pour les deux Xérès.

Il semble donc y avoir, pour chaque variété, certaines aptitudes particulières, s'exerçant toujours dans le même sens, mais plus ou moins troublées et obscurcies par les influences

climatériques qui se traduisent, en fin de compte, par des modifications chimiques du sol. On conçoit, en effet, que suivant la quantité d'eau que possédera la terre, elle pourra laisser dissoudre des proportions plus ou moins élevées de ses éléments nutritifs, et aussi, que suivant la quantité de chaleur que recevra la plante, suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère, l'évaporation à la surface de ses feuilles sera ou plus moins active, ce qui lui permettra d'absorber et de retenir des quantités plus ou moins importantes des éléments contenus dans la dissolution absorbée par ses racines.

Influence de la composition du sol.

Nous venons de voir combien est variable la composition du blé, suivant l'époque où on le prend, suivant sa variété, suivant les influences climatériques qu'il subit.

Il nous sera facile de mettre également en lumière l'influence de la composition du sol.

Il suffira, pour cela, de comparer des analyses de la même variété de blé, prises sur des sols de nature nettement différente.

En voici un exemple :

N° 1. — Blé de Bordeaux obtenu en 1881 à la ferme de Mainpincien sur un sol argilo-siliceux léger, riche en matières organiques, et très bien entretenu d'éléments utiles par des chaulages fréquents et des engrais chimiques. Année favorable au blé.

N° 2. — Blé de Bordeaux obtenu en 1882 à la ferme d'Arcy, sur un sol argilo-siliceux fort pauvre en matières organiques et en chaux, également bien entretenu par des chaulages fréquents et des engrais chimiques. Année favorable au blé.

N° 3. — Blé de Bordeaux obtenu en 1892 à la ferme du Bosquet (Vaucluse), sur un sol argilo-calcaire, riche en matières organiques, en potasse, en acide phosphorique, et bien entretenu par des engrais chimiques. Année défavorable au blé par excès de sécheresse.

La terre n° 3 (Bosquet), étant fortement calcaire, c'est-à-dire contenant de la chaux en grand excès, a donné un blé beaucoup plus chargé de chaux que les terres n° 1 et n° 2, dans lesquelles la chaux ne faisait cependant pas défaut. Cette surcharge de chaux, très marquée à la floraison, s'est maintenue jusqu'à la maturité, malgré la sécheresse excessive de l'été, dont

			N° 1 — Mainpincien.	N° 2 — Arcy.	N° 23 — Bosquet.
A floraison.		Nombre de tiges au mètre carré	474	429	157
		Poids d'une tige moyenne sèche	2g.018	3g.38	1g.639
	Dans 1,000 k. de blé sec.	Azote	12k.64	14k.06	11k.18
		Acide phosphorique	4 59	4 88	3 72
		— sulfurique	3 15	3 75	2 21
		Chaux	3 49	2 80	5 05
		Magnésie	1 55	0 98	1 71
		Potasse	18 76	20 09	8 28
		Soude	6 00	0 23	1 69
		Oxyde de fer	1 50	3 67	1 69
		Silice	25 60	18 99	42 92
A maturité.		Tiges au mètre carré	368	530	200
		Poids moyen d'une tige sèche	2g.758	2g.521	2g.535
		Grain sec par épi	1k.099	0 743	0 787
		Grain °/o de la récolte	39 84	29 48	31 10
		Grain sec par mètre carré	404 40	393 79	157 40
	Dans 1,000 k. de plante sèche.	Azote	11k.99	15k.11	8k.47
		Acide phosphorique	4 31	4 05	3 60
		— sulfurique	1 11	2 67	2 74
		Chaux	2 47	2 85	4 30
		Magnésie	1 26	1 26	1 77
		Potasse	6 09	10 49	6 74
		Soude	1 19	0 46	0 40
		Oxyde de fer	2 12	0 28	1 52
		Silice	33 80	23 32	48 01
		Composition du grain.			
Dans 1000 kilos de grain sec.		Azote	18k.92	25k.60	16k.79
		Acide phosphorique	8 92	9 02	9 00
		— sulfurique	1 43	»	2 54
		Chaux	0 68	0 62	0 91
		Magnésie	2 04	1 99	2 36
		Potasse	4 60	5 27	6 13
		Soude	0 17	0 19	3 00
		Oxyde de fer	0 17	0 19	0 52
		Silice	0 65	1 03	1 09

les effets ont été, évidemment, de rendre plus difficile l'absorption de tous les éléments du sol, ainsi qu'on le voit par la faiblesse des proportions d'azote, d'acide phosphorique, et de potasse du blé n° 3.

Cet excès de chaux était il nécessaire à la constitution de la plante? Au premier abord, on serait tenté de répondre non, puisque le blé qui le contient a donné un rendement très inférieur. Mais, si on tient compte de la grande pauvreté de ce blé en potasse, à la floraison, on est forcément amené à penser que la chaux a remplacé la potasse dans son rôle de véhicule de l'azote, et cela d'autant plus vraisemblablement, que le nitrate de chaux étant un sel déliquescent, son absorption doit être moins influencée par la sécheresse que celle du nitrate de potasse.

Ce blé présente d'ailleurs un des rares exemples d'augmentation de la potasse entre la floraison et la maturité et, finalement, son grain est plus riche en potasse que les deux autres. Si donc la chaux peut remplacer la potasse pour apporter l'azote nitrique à la plante, il n'en est plus de même à l'égard de la formation du grain, ainsi d'ailleurs que nous l'avions déjà constaté en 1876 (1).

Suite du tableau précédent.

		N° 1	N° 2	N° 3
		Eléments utles dans la récolte d'un hectare.		
A floraison.	Récolte sèche	9750k.	14504k.	2609k.
	Azote	120 96	203 87	29 17
	Acide phosphorique	42 92	70 76	9 71
	— sulfurique	30 14	54 37	5 77
	Chaux	33 40	40 60	13 18
	Magnésie	17 53	14 22	4 46
	Potasse	179 53	291 30	21 61
	Soude	57 42	3 36	4 41
	Oxyde de fer	14 35	53 23	4 41
	Silice	244 99	275 43	112 00
A maturité.	Récolte sèche	10150k.	13364k.	5061k.
	Azote	121 70	202 08	42 87
	Acide phosphorique	43 74	54 20	18 22
	— sulfurique	11 27	35 73	13 87
	Chaux	25 07	38 15	21 71
	Magnésie	12 79	16 89	8 96
	Potasse	61 81	140 27	34 11
	Soude	12 08	6 21	2 02
	Oxyde de fer	21 52	3 76	7 69
	Silice	343 07	311 82	242 98
Dans le grain seul.	Récolte sèche	4026k.	3941k.	1574k.
	Azote	76 17	100 88	26 43
	Acide phosphorique	36 08	35 54	14 16
	— sulfurique	5 77	»	3 99
	Chaux	2 766	2 44	1 43
	Magnésie	8 25	7 88	3 71
	Potasse	18 61	20 77	9 64
	Soude	0 68	0 75	0 00
	Oxyde de fer	0 68	0 75	0 81
	Silice	2 62	4 05	1 71

Limites des variations de composition que présentent les meilleurs blés.

Les analyses de blés qui précèdent ont déjà montré combien est variable la composition quantitative du blé, à l'égard des éléments essentiels de la production végétale, et nous avons indiqué les raisons physiologiques de ces variations. Nous devons maintenant en fixer l'étendue pour les meilleurs blés que l'on puisse rencontrer.

Nous prendrons donc, dans la masse de nos analyses, toutes celles des blés dont le rendement en grain a été très élevé, supérieur à 4,000 kilogr. de grain sec à l'hectare, ce qui représente une récolte d'au moins 58 hectolitres de grain normal, c'est-à-dire contenant la proportion ordinaire d'humidité, soit 14 %.

Nous n'avons évidemment pas la prétention d'indiquer ce rendement comme réalisable dans la pratique en grand. La statistique nous apprend que le rendement moyen de la France n'arrive pas à 16 hectolitres. (La statistique officielle de 1882 le fixe à 15 hect. 92 avec 2,253 kilogr. de paille). Mais il y a des points sur lesquels il est beaucoup plus élevé, et

(1) Voir le *Guide* pour l'achat et l'emploi des engrais chimiques, 5e édition, pages 129 et suivantes.

d'autres où il est beaucoup plus bas, c'est-à-dire que les rendements extrêmes présentent de grands écarts. Ainsi, nous trouvons dans les moyennes départementales données par cette même statistique, pour le département de la Seine, 27 hectol. 29, et pour celui du Nord, 24 hectol. 25, pendant qu'au contraire la Corse tombe à 9 hectol. 17. Mais ce ne sont encore là que des moyennes prises sur tout un département Si on restreint le champ d'observation, et si on ne considère que l'ensemble de certaines fermes, on trouve des rendements encore plus élevés. M. G. Heuzé, dans le Dictionnaire d'agriculture, cite des rendements moyens de fermes s'élevant à 40 et même 44 hectolitres. Si le rendement moyen peut arriver à un pareil niveau, il en résulte, bien évidemment, que sur certaines parties, il s'élève encore plus haut. C'est ce que nous avons constaté dans notre étude publiée en 1882, où nous avons cité huit blés dont les rendements déduits de la pesée d'un échantillon pris sur un mètre carré, comparés au rendement général de la pièce, ont été les suivants :

Nos		1o RENDEMENT cultural de la pièce entière.	2o RENDEMENT calculé d'après le produit d'un mètre carré.
		hectolitres.	hectolitres.
1	Chiddam d'automne	36.25	39.97
2	Australie	36.00	47.88
3	Victoria	37.00	41.67
4	Noé	35 00	49.16
5	Bordeaux	37.00	58.77
6	Kessingland	40.50	61.05
7	Chiddam	45.50	64.14
8	Goldendrop	36.00	44 52

Je n'ai pas besoin de dire que l'échantillon d'un mètre carré avait été pris à dessein dans la partie du champ qui paraissait la plus belle.

Dans des constatations faites en 1882 à la ferme d'Arcy, nous sommes arrivé à des chiffres encore plus élevés :

Nos		1o RENDEMENT cultural de la pièce entière.	2o RENDEMENT calculé d'après le produit d'un mètre carré.
		hectolitres.	hectolitres.
1	Blé doré	35 50	68.51
2	Blé rouge mêlé	32.00	66.79
3	Blé doré	42.60	65.46
4	Chiddam	35.50	61.44
5	Blé doré	43.80	57 79
6	Bordeaux	52.00	57.27
7	Blé doré	35.50	55 97
8	Anglais	32.00	54.43
9	Blé doré	32.00	47.51

Il est évident que la pratique ne saurait prétendre à des rendements généraux aussi élevés que ceux de notre 2e colonne. Cependant, puisqu'ils se produisent sur certains points des champs cultivés, sans qu'on ait donné à ces points particuliers des soins spéciaux, il est évident qu'ils se généraliseraient si les champs étaient homogènes et pouvaient, sur tous les points, fournir à la plante la même somme d'éléments utiles, aucune autre condition de la culture n'ayant été modifiée pour ces points privilégiés.

Si donc nous voulons connaître l'étendue véritable des exigences du blé en éléments de fertilité, c'est précisément sur ces blés à rendement extraordinaire que doit porter notre étude, puisque ce sont, de tous les blés connus, ceux dont les exigences ont été le mieux satisfaites.

Toutefois, comme dans la pratique on ne saurait prétendre à de pareils rendements, au moins dans l'état actuel de nos connaissances, après avoir constaté la composition et les exigences de ces blés exceptionnels, nous ramènerons, par le calcul, la consommation du blé, pour chaque élément utile, à ce qu'elle serait pour une récolte de 40 hectolitres à l'hectare, ce qui nous paraît être le desideratum normal auquel doit tendre la pratique agricole, bien que, dans certains cas, des rendements plus élevés même sur des pièces d'une grande étendue, aient pu être obtenus, ainsi que le montre l'exemple du blé de Bordeaux récolté à Arcy en 1882, dont le rendement cultural a été de 52 hectolitres à l'hectare sur une pièce de 3 hectares 26.

Le grain de blé pèse de 70 à 82 kilogr. l'hectolitre, suivant les variétés, et suivant les années. Mais les blés qui descendent au dessous de 78 kilogr sont considérés comme de qualité inférieure ; aussi prend-on généralement le poids de 80 kilogr. comme poids moyen de l'hectolitre du blé de bonne qualité. Une récolte de 40 hectolitres doit donc peser 3200 kilogr. dans l'état où le grain est livré à la meunerie. Or, à cet état, le grain contient, en moyenne, 14 °/₀ d'eau.

L'hectolitre de blé ne contient donc que 68 kil. 8 de matière sèche, et 40 hectol. de blé ne pèsent, à l'état sec, que 2752 kilogr. La proportion de grain dans les bonnes récoltes de blé étant en moyenne de 32.21 °/₀, ainsi que nous le verrons plus loin, 2752 kilogr. de grains doivent être donnés par une récolte dont le poids, à l'etat sec, est de $\frac{2752 \times 100}{32.21} = 8544$ k. soit 2752 kilogr. de grain et 5792 kilogr de paille sèche. La paille de blé contenant aussi, en moyenne, 14 °/₀ d'humidité, 5792 kilogr. de paille complètement sèche correspondent à $\frac{5792^k \times 100}{100.14} = 6734$ kilogr. de paille normale. Une récolte de 40 hectolitres à l'hectare se chiffre donc de la manière suivante :

	A l'état normal.	A l'état sec.
Grain	3200 kilos	2752 kilos.
Paille	6734 —	5792 —
Total	9934 kilos	8544 kilos.

C'est à ces nombres que nous rapporterons tous les calculs qui vont suivre.

Ces réserves faites, voici l'énumération des huit blés à grand rendement dont nous possédons les analyses à la floraison et à la maturité.

N° 1. — Blé doré obtenu à Arcy (Seine-et-Marne) en 1882, sur une terre sortant de betteraves. Rendement du mètre carré : 471 gr. 40 de grain séché à 100°, correspondant à 4714 kilogr. à l'hectare, soit 68 hectolitres 51 de grain normal

N° 2. — Blé rouge succédant à une avoine, même ferme et même année. Rendement du mètre carré : 459 gr. 5 de grain sec, soit à l'hectare 4595 kilogr. représentant 66 hectolitres 79 de grain normal.

N° 3 — Blé doré succédant à des betteraves, même ferme et même année. Rendement du mètre carré : 450 gr. 40 de grain sec, soit à l'hectare 4504 kilogr. représentant 65 hectolitres 46 de grain normal.

N° 4. — Blé Chiddam obtenu à la ferme de Mainpincien (Seine-et-Marne) en 1881. Rendement du mètre carré : 441 gr. 30 de grain sec, soit à l'hectare 4418 kilogr. correspondant à 64 hectolitres 14 de grain normal

N° 5. — Blé seigle obtenu en 1882 à la ferme de Fresne par Bourgogne (Marne), en pleine Champagne pouilleuse. Cette terre, fortement calcaire, avait porté successivement deux récoltes de betteraves et, avant de semer le blé, on avait répandu à l'hectare 100 kilogr. de chlorure de potassium, et 100 kilogr. de superphosphate.

Le nombre de tiges trouvé sur un mètre carré, à la floraison, a été de 430. A la maturité, on a pris l'échantillon au hasard, sans mesurer la surface dont il provenait. Nous l'avons trouvé formé de 593 tiges avec épis, et nous en avons tiré 583 gr. 50 de grain sec. Si nous admettons que le mètre carré portait, comme à la floraison, 430 tiges, nous trouvons que son rendement en grain aurait été de $\frac{583\ 50 \times 430}{593}$, soit 423 gr. 10 ou 4231 kilogr. à l'hectare correspondant à 61 hectolitres 50 de grain normal.

Nous aurions pu ne pas tenir compte de ce blé, à cause de l'incertitude légère que présente son rendement, par suite de l'oubli de mesurer la surface de terre ayant produit l'echantillon pris à maturité. Mais il est tellement intéressant par sa composition et par son rendement élevé obtenu sur une terre de très faible valeur, que nous n'avons pas cru devoir l'éliminer.

N° 6. — Blé Chiddam succédant à des pommes de terre à la ferme d'Arcy en 1882. Rendement du mètre carré : 422 gr. 70 de grain sec, soit à l hectare 4227 kilogr. correspondant à 61 hectolitres 44 de grain normal.

N° 7. — Blé Kessingland ou Victoria d'automne, obtenu à la ferme de Mainpincien en 1881. Rendement du mètre carré : 420 grammes de grain sec, soit à l'hectare 4200 kilogr. correspondant à 61 hectolitres 05 de grain normal.

N° 8. — Blé de Bordeaux, même ferme et même année. Rendement du mètre carré : 404 gr. 40 de grain sec, soit à l'hectare 4044 kilogr. correspondant à 58 hectolitres 77 de grain normal.

L'examen des données numériques recueillies (*Voir le Tableau p.* 816) montre que, même

	Nos d'ordre......	1	2	3	4	5	6	7	8	MOYENNE
	1° *Données culturales recueillies.*									
A floraison	Tiges au mètre carré ..	387	421	350	474	430	534	325	474	424
	Tige moyenne sèche...	3g158	2g890	3g310	2g030	1g499	2g155	2g564	2g018	2g453
	Matière sèche à l'hectare.	12224k	12176k	11601k	9620k	6448k	11492k	8330k	9750k	10205k
A maturité.	Tiges au mètre carré ..	457	491	395	626	430	525	342	368	454
	Tige moyenne sèche...	3g353	3g390	4g046	2g190	2g800	2g768	3g569	2g758	3g103
	Grain sec par tige.....	1.031	0.935	1.140	0.705	0.984	0.805	1.228	1.097	0.991
	Grain sec par tige.....	30.75	27.59	28.17	32.19	35.14	29.62	34.40	39.84	32.21
	Poids de 1000 grains secs	35g27	32g76	47g92	28g90	37g68	31g25	37g77	40g20	36g47
	Récolte sèche à l'hectare. Grain.......	4714k	4395k	4504k	4418k	4231k	4227k	4200k	4044k	4366k
	Paille.......	10615	12055	11481	9297	7809	10044	8100	6106	9427
	Total.......	15329	16650	15985	13710	12040	14 271	12210	10150	13793
	2° *Résultats des analyses dans* 1000 *kil. de matière sèche :*									
A floraison.	Azote...............	13k22	13k10	11k16	14k12	11k96	10k18	11k01	12k64	12k17
	Acide phosphorique...	4.93	3.64	4.61	4.40	3.95	4.66	5.58	4.59	4.545
	Acide sulfurique.......	4.57	4.61	4.59	4.61	4.42	4.69	6.43	4.40	4.79
	Chaux...............	2.74	2.23	3.43	4.71	5.17	2.35	3.26	3.49	3.42
	Magnésie............	1.44	1.27	1.14	1.96	1.49	1.17	2.13	1.55	1.52
	Potasse..............	16.23	11.69	17.71	12.50	15.66	15.60	20.07	18.76	16.03
	Soude...............	0.89	0.72	0.69	4.79	1.27	0.02	3.62	6.00	2.25
	Oxyde de fer..........	0.21	1.76	2.22	1.15	0.95	1.92	1.62	1.50	1.41
	Silice...............	33.10	27.47	44.35	33.95	17.24	27.58	167.23	25.60	47.06
A maturité.	Azote...............	12 30	10.11	8.14	13 58	14.96	11.34	10.08	11.99	11.56
	Acide phosphorique....	3.97	6.07	4.06	4.87	4.65	3.66	4.29	4.31	4.235
	Acide sulfurique.......	4.41	5.24	4.68	4.23	4.16	5.29	3.26	3.88	4.39
	Chaux...............	2.41	3.66	2.12	3.38	3.88	2.63	2.44	2.47	2.87
	Magnésie............	1.53	1.22	1.24	1.69	1.47	1.20	1.09	1.26	1.34
	Potasse..............	8.03	3.95	6.58	4.12	6.48	7.52	4.76	6.09	6.19
	Soude...............	0.56	0.56	0.56	2.24	0.00	0.33	0.00	1.19	0.68
	Oxyde de fer..........	1.14	2.06	2.06	0.99	0.88	0.80	0.99	3.12	1.50
	Silice...............	29.41	41.35	41.35	26.06	25.37	35.85	22.59	33.80	31.97
Dans le grain seul.	Azote...............	21.78	19.98	17.32	24.48	23.94	19.98	20.04	18 92	20.80
	Acide phosphorique....	9.03	9.43	9.67	9.04	9.25	8.98	8.89	8.92	9.15
	Acide sulfurique.......	4.04	3.85	3.57	4.28	3.37	4.07	3.60	3.68	3.81
	Chaux...............	0.70	0.81	0.73	0.78	0.72	0.89	0.78	0.68	0.76
	Magnésie............	2.03	2.00	1.73	2.57	1.94	2.01	2.20	2.04	2.06
	Potasse..............	4.55	6.03	5.42	4.95	4.88	5.31	4.98	4.60	5.09
	Soude...............	0.10	0.12	0.38	0.39	0.00	0.15	0.00	0.17	0.16
	Oxyde de fer..........	0.01	0.11	0.30	0.09	0.22	0.47	0.09	0.17	0.18
	Silice...............	0.22	1.09	1.10	0.44	0.22	1.09	0.44	0.65	0.66

pour les blés à grand rendement, et dans les cultures les mieux conduites, la régularité des semis laisse beaucoup à désirer, puisque le nombre de tiges composant la récolte de deux mètres carrés pris à côté l'un de l'autre à la floraison et à la maturité présente parfois de grands écarts, comme le montrent les nos 4 et 6 de notre tableau.

Cependant, il est à remarquer que ces écarts disparaissent presque dans les moyennes qui diffèrent assez peu l'une de l'autre, et qui montrent, une fois de plus, ainsi que nous l'avions établi déjà en 1882, que les meilleures récoltes de blé sont obtenues avec un nombre de tiges voisin de 400 par mètre carré, soit 4.000.000 à l'hectare.

Dans ces conditions, le poids moyen d'une tige sèche à la floraison varie de 1 gr. 50 à 3 gr. 31, c'est-à-dire du simple au double, et ces variations se maintiennent jusqu'à la maturité, où nous trouvons encore un écart de 2 gr. 190 à 4 gr. 046. Cependant les deux récoltes qui présentent ces chiffres extrêmes (n° 3 et n° 4) diffèrent peu l'une de l'autre, ce qui tient précisément à ce que l'une s'est trouvée beaucoup plus serrée que l'autre, et a pu, dans une certaine mesure, rattraper par un nombre d'épis beaucoup plus grand ce qui manquait au développement de chacun d'eux Cependant, c'est la récolte la moins serrée qui a produit le plus de grain et de paille, ce qui montre bien que si le blé possède à cet égard une certaine élasticité, il a cependant des exigences d'air et de lumière qui sont assez précises, et qui se trouvent mieux réalisées par 395 tiges au mètre que par 626.

Le développement moyen de nos blés à grand rendement se trouve exprimé par un poids de tige sèche de 2 gr. 453, à la floraison, passant à 3 gr. 103 à la maturité avec un maximum de 4 gr. 046. Il est certainement possible d'obtenir des blés d'un développement plus luxuriant. Il suffit, pour cela, de leur donner plus d'espace, à la condition, toutefois, que la terre soit très riche et bien préparée. Nous avons vu qu'à Verrières, chez M. de Vilmorin, les blés sont cultivés de manière à ne pas donner plus de 260 tiges au mètre carré. Aussi avons-nous

constaté au blé rouge d'Ecosse et à la Pétanielle blanche précédemment cités des poids moyens de tige sèche allant jusqu'à 5 gr 174 et 7 gr. 025 à la maturité. Mais les rendements en grain de ces blés extraordinaires ne dépassent pas, à l'hectare, ceux de nos blés de grande culture, et leur sont même souvent inférieurs. C'est ainsi que la Pétanielle blanche, avec un produit de 1 gr 617 de grain sec par épi n'arrive qu'à 4204 kilogr. de grain à l'hectare, malgré son développement presque double de celui de nos plus forts blés de grande culture.

Encore faut-il, pour arriver à de pareils résultats, que les circonstances météorologiques de l'année soient très favorables. Ainsi, nous voyons par les blés de Verrières de 1887 que nous avons cités, que malgré leur écartement, ces blés ont donné des résultats très inférieurs à ceux de nos blés de grande culture ; ces résultats ont été, en effet :

De 2 gr. 779 à 4 gr. 780 pour le poids moyen d'une tige sèche à maturité.

De 1 gr. 007 à 1 gr. 398 pour le poids moyen de grain sec par épi.

Et de 2618 k. à 3635 k. pour le rendement en grain sec à l'hectare.

En 1883, le même blé de Xérès qui avait rendu sur le pied de 3635 kilos de grain sec, toujours cultivé à Verrières, avec le même écartement, n'a rendu que 2759 kilos.

Si donc il est vrai, que sur des terres d'une richesse exceptionnelle, il soit possible d'obtenir parfois de très fortes récoltes, avec des blés très clairs, sur les terres de grande culture que l'on doit considérer comme excellentes, il est prudent de se rapprocher, autant que possible, du nombre type de 400 tiges au mètre carré, qui paraît être plus favorable à l'obtention régulière des récoltes élevées.

Cette règle est surtout applicable au climat de Paris. Il est fort possible que dans le Midi de la France, où la chaleur et la lumière ont une plus grande intensité, elle puisse être utilement modifiée. Nos observations ne nous permettent pas encore de trancher cette question.

La comparaison du poids moyen d'une tige sèche à la floraison et à maturité montre bien, comme nous l'avons, d'ailleurs, établi précédemment, que, pour la plupart des blés de belle venue, la plante continue à se développer après la floraison. Cet accroissement de la matière sèche produite est loin d'être négligeable, puisqu'il va, en moyenne, de 10.205 kilos à 13.793 kilos à l'hectare, ce qui représente 35 °/₀ du poids existant à la floraison. Dans certains cas, il peut être très élevé, ainsi que le montre notre N° 5, où il va presque du simple au double.

Le quantité de grain sec produite par épi est en moyenne de 0 gr. 991, nombre très voisin de 1 gramme, quantité que l'on peut prendre pour mesure de la valeur culturale des blés. Il devient facile, avec cette donnée, d'apprécier d'avance approximativement le rendement que donnera un champ de blé au battage. Il suffira, pour cela, de prendre quelques épis au hasard, de les dépiquer à la main, et de peser le grain obtenu. Si le rendement est voisin de 1 gr. 15 à 1 gr. 16 par épi, correspondant à 1 gr. de grain sec, on peut être assuré que la grenaison a été bonne, et que le rendement sera élevé si, toutefois, le blé n'est pas trop clair, c'est-à-dire si le nombre de tiges au mètre carré est voisin de 400. Nous avons consigné, dans notre tableau, le rapport du grain à l'ensemble de la récolte. Les chiffres obtenus montrent que, pour nos huit blés, ce rapport a varié de 27,59 à 39,84 °/₀, avec une moyenne de 32,21 °/₀.

C'est là un caractère fort important des blés bien réussis. Il peut arriver, en effet, que le blé soit très beau au moment de la floraison, mais ne donne ensuite que fort peu de grain contre beaucoup de paille, faisant ainsi disparaître la plus grande partie du profit sur lequel le cultivateur était en droit compter.

Beaucoup d'auteurs et de cultivateurs expriment les mêmes idées, en indiquant le rapport du grain à la paille. Il est facile de voir, par un calcul des plus simples, que le chiffre moyen de 32.21 °/₀ donné ci-dessus, par rapport à la récolte entière, donnerait 47,51, si on le rapportait à la paille. On peut donc dire, en chiffres ronds, que les bons blés rendent approximativement 2/3 de paille et 1/3 de grain ou, en grain, la moitié du poids de la paille.

Tous ces chiffres sont pris sur les matières séchées à 100°, c'est-à-dire ne contenant plus trace d'humidité. Mais, comme la paille conserve sensiblement la même humidité que le grain (14 °/₀ environ), les rapports qui s'en déduisent restent applicables aux récoltes prises à l'état normal.

Notre tableau mentionne ensuite le poids de 1.000 grains secs qui varie, pour nos huit blés, de 28 gr. 90 à 47 gr. 92, avec une moyenne de 36 gr. 47. Ces chiffres précisent la qualité du grain récolté. Il est évident que plus il sera beau et bien développé, plus s'élèvera le poids de 1000 grains secs. La variété exerce assurément une influence de premier ordre dans la forme et le volume que prend le grain de blé en mûrissant. Mais le rôle des influences climatériques et de la composition du sol n'y est certainement pas étranger, car notre blé N° 3 appartient à la même variété que notre blé n 1, et il a cependant donné du grain beaucoup plus lourd.

Si nous rétablissons par le calcul l'humidité que contiennent en moyenne les blés livrés à la meunerie (soit 14 %), nous trouvons que le poids de nos grains, à l'état normal, était :

	Minimum	Maximum	Moyen
Poids de 1000 grains à l'état normal.......	38 gr. 80	55 gr. 72	42 gr. 40

En 1888, M. Pagnoul a publié, dans les Annales agronomiques, un remarquable Mémoire dans lequel il examine, à divers points de vue, 70 échantillons de grains de blé de provenances diverses. Pour chaque échantillon, il a pesé 10 grammes de blé et compté le nombre de grains que ce poids représentait, d'où il a déduit le poids moyen du grain, exprimé en milligrammes, ce qui donne exactement le même nombre que le poids de 1,000 grains exprimé en grammes.

Or, voici les poids que relève son tableau :

	Minimum	Maximum	Moyen
Grain moyen en milligrammes................	24	61	41

Nos blés descendent beaucoup moins bas, montent presque aussi haut, et donnent une moyenne supérieure. Nous pouvons donc conclure qu'ils sont, en général, de qualité supérieure à la plus grande masse des blés du commerce.

On trouve dans notre tableau le poids de récolte sèche calculé pour l'hectare, d'après le rendement des échantillons pris sur un mètre carré. Nous nous sommes précédemment expliqué sur ce que l'on doit penser de ces rendements.

A l'aide des données qui précèdent, nous pouvons calculer ce que doit être notre récolte type de 40 hectolitres à floraison et à maturité. Les résultats de ces calculs sont réunis dans le tableau suivant :

RÉCOLTE TYPE DE 40 HECTOLITRES A L'HECTARE

A floraison.	Nombre de tiges au mètre carré....................	400
	Poids d'une tige moyenne sèche....................	1g.584
	Matière sèche à l'hectare..........................	6.336k.
A maturité.	Nombre de tiges au mètre carré....................	400
	Poids d'une tige moyenne sèche....................	2g.136
	Grain sec par tige..................................	0 688
	Grain % de la récolte.............................	32 210
	Poids de 1.000 grains secs.........................	36 470
	Récolte sèche à l'hectare .... Grain	2.752k.
	Paille.............	5.292
	Total.......	8.544

L'examen de la composition millesimale de nos huit blés à floraison et à maturité nous montre qu'il y a, pour chaque élément, des écarts considérables. Nous les faisons ressortir dans le tableau suivant pour les éléments les plus essentiels :

		RICHESSE minima.	RICHESSE maxima.	ÉCARTS absolus.	ECARTS % de la richesse maxima.
A floraison.	Azote........................	10.18	14.12	3 94	27.90
	Acide phosphorique...........	3.95	5.58	1.63	29.21
	— sulfurique..............	4.40	6.10	1.70	27.87
	Chaux........................	2.23	5.17	2.94	56.87
	Magnésie.....................	1.14	2.13	0 99	46.48
	Potasse......................	11.69	20 07	8.38	41.75
A maturité.	Azote........................	8.14	14.96	6.82	48.58
	Acide phosphorique...........	3.66	4.87	1.21	24.88
	— sulfurique..............	3.26	5.29	2.03	38.37
	Chaux........................	2.12	3.88	1.76	45.36
	Magnésie.....................	1.09	1.69	0.60	35.40
	Potasse......................	4 12	8.03	3.91	48 64
Dans le grain.	Azote........................	17.32	23.94	6.62	27.65
	Acide phosphorique...........	8.89	9.67	0 78	8.07
	— sulfurique..............	3.37	4.28	0.91	21.76
	Chaux........................	0.68	0.89	0.21	23.59
	Magnésie.....................	1.73	2.57	0.84	32.68
	Potasse......................	4.55	6.03	1.48	24.54

La composition des blés, même les mieux réussis, présente donc de tels écarts que l'on pourrait se demander s'il existe réellement une composition normale du blé, et si ce n'est pas

le pur hasard qui préside à la réunion, dans cette plante et dans beaucoup d'autres, des divers éléments dont l'analyse chimique y constate la présence.

Cependant, les expériences physiologiques ont montré que, si l'on supprime tout ou partie de chacun des éléments utiles dans la composition de l'engrais qui sert à fertiliser un sol artificiel parfaitement stérile, tel que le sable calciné, le blé périclite ou périt, suivant que la suppression a été plus ou moins complète. Il y a donc des quantités minima indispensables, et si l'analyse constate de grands écarts, c'est que la plante absorbe et conserve plus ou moins des quantités supplémentaires, soit parce qu'elles ont servi de véhicules à d'autres éléments, ainsi que nous l'avons précédemment expliqué, soit parce que le sol se trouve d'une richssse exagérée en certains éléments, pendant que d'autres ne s'y trouvent, au contraire, qu'en proportions relativement faibles. Ces surcharges qui viennent s'ajouter aux quantités réellement utiles varient nécessairement suivant la composition des terres, suivant les engrais employés, suivant les aptitudes d'absorption de chaque variété, et aussi suivant les influences climatériques qui se traduisent, en fin de compte, par des modifications de la composition utile du sol, en augmentant ou diminuant la solubilité de certains éléments par rapport aux autres.

Il est, toutefois, à remarquer que le grain, qui est le but final de la végétation du blé, présente une composition moins variable que celle de la plante entière à floraison ou à maturité.

Si on compare la composition moyenne de nos blés aux deux époques, on voit que d'une manière générale, le blé mûr est moins riche en tous les éléments mentionnés, que le blé en fleur. A partir de la floraison, la saison devenant plus chaude et plus sèche, l'absorption par les racines se ralentit, pendant qu'au contraire, le travail des feuilles s'accélère, et accumule dans la plante des quantités importantes de carbone, d'oxygène, et d'hydrogène empruntées à l'air et à l'eau, dont nos analyses ne font pas mention, mais que nous retrouvons précisément dans l'accroissement de la matière sèche entre les deux époques. Il en résulte nécessairement que pour nous faire une idée exacte de la marche de l'absorption de chaque élément et de son rôle dans la formation du blé, il est nécessaire de considérer, non pas seulement la composition millésimale des récoltes, mais bien les quantités absolues de chaque élément qui ont été absorbées sur l'unité de surface (à l'hectare), ainsi que les présente le tableau suivant.

	Nos d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	MOYENNE
A floraison dans le même nombre de tiges qu'à maturité.	Poids de la récolte sèche.	14432k	14190k	13074k	12708k	6448k	11293k	8769k	7426k	11042k
	Eléments utiles contenus.									
	Azote	190k79	185k88	145k90	179k43	77k12	114k96	96k54	93k86	135k56
	Acide phosphorique	71 14	51.65	60.27	55.91	25.47	52.62	48 93	34.08	50.01
	— sulfurique	65.95	65.41	60.01	58.58	52.81	52 96	56.28	32 67	56.81
	Chaux	39.54	31.64	44.84	59.85	33 33	26.53	28.58	25.91	36.28
	Magnésie	20.78	18.02	14.90	24.90	9.61	13 21	18.67	11 51	16 45
	Potasse	234.23	165.88	231.54	158.85	100.90	176.17	175.99	139.31	172.86
	Soude	12.84	10 21	9.02	60.87	8 19	0 23	31.74	44.55	22.21
	Oxyde de fer	3.03	24 27	29 02	14 61	6 12	21 68	14.20	11.13	15.51
	Silice	477.69	389.51	579.83	431.43	111.16	311.46	1715.21	190.10	525.80
A maturité dans le nombre de tiges constaté.	Poids de la récolte sèche.	15329k	16650k	15985k	13710k	12040k	14271k	12210k	10150k	137k93
	Eléments utiles contenus.									
	Azote	189k28	168k49	131k29	186k18	180k12	162k00	123k18	121k69	157k78
	Acide phosphorique	61.14	67.81	65.54	66 77	55.99	52.22	52 38	43 75	58.20
	— sulfurique	67.65	87.25	74.78	57.99	50.09	78.47	39.80	39 38	61.93
	Chaux	37.15	57.61	34.14	46.34	46.71	37 51	29.79	25.07	39.29
	Magnésie	23.68	20.40	20.03	23.17	17.70	17.13	13.31	12.79	18.52
	Potasse	123.55	99.20	106.22	56.48	77 90	107.42	58.12	61.81	86.34
	Soude	8.64	26.23	9.08	30 71	0.00	4.75	0.00	12.08	11.44
	Oxyde de fer	17.66	29.08	33.20	13.57	10.59	11.43	12.09	21.52	18.64
	Silice	452.59	645.98	666.97	357.28	305.45	512.13	275.82	343.07	444.91
Dans le grain seul.	Poids de la récolte sèche.	4714k	4595k	4504k	4413k	4231k	4227k	4200k	4044	4366k
	Eléments utiles contenus.									
	Azote	102k67	91k82	78k02	108k15	101k29	84k46	84k15	76k17	90k84
	Acide phosphorique	42.57	43.34	43.56	39.95	39.14	37.96	37.35	36.08	39.99
	— sulfurique	19.04	17 69	16.08	18 91	14.28	17.20	15.12	14.81	16.64
	Chaux	3.30	3.72	3.29	3.45	3.05	3.76	3.29	2.77	3 33
	Magnésie	9.[illegible]7	9.19	7 79	11 37	8.19	8.50	9.23	8 25	9.01
	Potasse	21 45	27.71	24.41	21.87	20.55	22.45	20 93	18.61	22.25
	Soude	0.47	0 55	1 71	1.72	0 00	0.63	0.00	0.68	0.72
	Oxyde de fer	0.05	0.50	1.35	0.40	0.93	1.99	0.38	0.68	0.785
	Silice	5.09	5.01	4.95	1.94	0.93	4.61	1.85	2.62	3.375

Les nombres de ce tableau sont déduits des compositions millésimales, comme nous l'avons expliqué, en exposant la méthode d'analyse suivie dans ces études. Ils sont calculés pour la quantité de matière sèche produite à l'hectare, quantité qui est rappelée en tête de chacune des sections du tableau. On remarquera cependant que, pour la première section, les quantités de matière sèche ne sont pas les mêmes qu'au tableau des données culturales recueillies. Les nombres des tiges au mètre carré se trouvant inégaux pour chaque blé à la floraison et à la maturité, la matière sèche recueillie à la maturité ne correspond pas exactement à celle que nous avons constatée à la floraison, et ne peut en être considérée comme l'exacte conséquence. Afin de rendre la comparaison entre les deux époques plus précise, nous avons remplacé les poids de récolte sèche à la floraison, par ceux qu'aurait donnés un nombre de tiges égal à celui qui a été constaté à la maturité. On peut certainement objecter qu'en opérant ainsi, nous commettons encore une certaine erreur. Si les tiges avaient été plus ou moins nombreuses sur le mètre carré qui a fourni l'échantillon de la floraison, leur poids moyen n'aurait pas été le même, et se serait certainement abaissé par un resserrement plus grand, ou accru par un plus large écartement. Mais, dans ce genre de recherches, la perfection est absolument inaccessible et, en procédant comme nous l'avons fait, l'erreur inévitable se trouve aussi réduite que possible.

Mouvements des éléments utiles entre la floraison et la maturité.

Dans les huit blés (*Voir le tableau ci-dessous*), le poids de la matière sèche produite à l'hectare a augmenté de la floraison à la maturité.

L'azote n'a diminué que trois fois sur huit.

L'acide phosphorique n'a diminué que deux fois, et de quantités faibles, tandis que ses augmentations ont été souvent très importantes.

Le soufre (exprimé en acide sulfurique) a diminué trois fois et augmenté cinq fois.

La chaux a diminué quatre fois et augmenté quatre fois.

La magnésie n'a diminué que deux fois.

La potasse a diminué toujours, même dans le blé N° 5, qui n'en contenait que fort peu à l'époque de la floraison.

La soude a diminué cinq fois et augmenté trois fois seulement.

L'oxyde de fer a diminué trois fois assez faiblement, tandis qu'il a souvent augmenté de quantité très fortes.

Enfin, la silice a augmenté cinq fois, et diminué trois fois seulement.

Ces constatations confirment les conclusions que nous avons précédemment exposées.

Les surcharges. — En comparant les nombres du tableau de la composition des récoltes, à l'hectare, il est facile de constater l'existence des surcharges dont nous avons déjà affirmé la probabilité.

	N° d'ordre..	1	2	3	4	5	6	7	8	MOYENNE
Matière sèche à l'hectare	à floraison......	14432k	14190k	13074k	12708k	6448k	11293k	8769k	7426k	11042
	à maturité......	15329	16650	15985	13710	12040	14271	12210	10150	13793
Azote	à floraison.....	19 k79	18.k88	145k90	179k43	77k12	114k96	96k54	93k86	135 56
	à maturité.....	189.28	168.49	131.29	186.18	180 12	162.00	123 18	121.69	157.78
Acide phosphorique	à floraison.....	71.14	51.65	60 27	55.91	25.47	52.62	48.93	34.08	50.01
	à maturité. . ..	61.14	67.81	65.54	66.77	55.99	52.22	52.38	43.75	58.20
Acide sulfurique	à floraison......	65.95	65 41	60.61	58 58	52.81	52.96	56.28	32.67	56 81
	à maturité......	67.65	87.25	64.78	57.99	50.09	78.47	39.80	39.38	61.93
Chaux	à floraison......	39.54	31 64	44.84	59 85	33.33	26 53	28 5.	25.91	36.28
	à maturité... ..	37.15	57 61	34.14	46.34	46.71	37.51	29.79	25.07	39.29
Magnésie	à floraison......	2) 78	18.02	14 90	24.90	9 61	13.21	18.67	11.51	16.45
	à maturité.... .	23.68	20.40	20 03	23.17	17.70	17.13	13.31	12.79	18.52
Potasse	à floraison.... .	234.23	165.88	231.54	158.85	100.90	176.17	175.99	139.31	172 86
	à maturité.. ...	123.55	99 20	106.22	56.48	77 90	107.42	58.12	61 81	86 34
Soude	à floraison......	12.84	10.21	9 02	60.87	8.19	0 23	31 74	44.55	22.21
	à maturité......	8.64	26 23	9.08	30.71	0.00	4.75	0.00	12.08	11 44
Oxyde de fer	à floraison.... .	3.03	24.27	29.02	14 61	6.12	21.68	14.20	11.13	15 51
	à maturité... ..	17 66	29.08	33.20	13.57	10 59	11.43	12.09	21.52	18.64
Silice	à floraison... ..	477.69	289.51	579.80	431.43	111 16	311.46	1715.21	190.10	525.80
	à maturité.. ...	452.59	645.98	666.97	357.28	305 45	512 13	275.82	343.07	444.91

Nous voyons, par exemple, que notre blé N° 1, qui a donné la récolte de grain la plus élevée, n'a utilisé pour sa production que 42 kil. 57 d'acide phosphorique, bien qu'il en ait contenu 71 kil. 14 à floraison et 61 kil. 14 à maturité. Le blé N° 2, dont le produit en grain est un peu inférieur, a cependant utilisé 43 kil. 34 d'acide phosphorique, soit à peu près la

même quantité, bien qu'à la floraison, il n'en ait contenu que 51 kil. 65. Mais, à la maturité, il en contenait 67 kil. 81. Il en est donc resté pour la paille 67 kil. 81 — 43 kil 34 = 24 kil. 47, tandis qu'au N° 1, il n'en est resté que 61 kil. 14 — 42 kil. 57 = 18 kil. 57. Il faut nécessairement en conclure, qu'à la floraison le blé N° 1 contenait une surcharge d'acide phosphorique de 10 kilogr. au moins, puisqu'il a pu perdre cette quantité sans nuire à la formation d'une récolte maxima, et qu'à la maturité le blé N° 2 possédait une surcharge de 67 kil. 81 — 61 kil. 14 = 6 kil. 67, au moins, puisqu'il dépasse de cette quantité la teneur du N° 1 qui, cependant, donne une récolte un peu plus élevée. Cette surcharge se partage entre le grain et la paille. Le grain n'en prend qu'une faible part, puisqu'il ne contient que 0 kil. 77 de plus qu'au n° 1. La paille contient le reste, soit : 5 kil. 90 ; aussi est-elle à la fois plus abondante et plus riche en acide phosphorique qu'au N° 1. Il est vrai que ces deux blés n'appartiennent pas à la même variété, et qu'on peut se demander si ces différences ne sont pas le résultat de facultés d'absorption spécifiques. Mais alors, que l'on compare notre blé N° 1 à notre blé N° 3, provenant de la même ferme, de la même année, et appartenant à la même variété. On verra que le N° 3 contient également une surcharge d'acide phosphorique, pendant que le blé N° 1 contient, au contraire, une surcharge d'azote et de potasse.

Nous avons précédemment donné les analyses de plusieurs blés de Verrières, dans lesquels les proportions d'acide phosphorique sont beaucoup plus élevées que dans nos blés de grande culture, et dont les rendements en grain sont cependant inférieurs, ainsi que le rappelle le tableau suivant :

ANNÉES	VARIÉTÉS	ACIDE PHOSPHORIQUE dans 1000 kilos de matière sèche. A floraison.	A maturité.	RENDEMENT en grains à l'hectare.
1876	Rouge d'Ecosse	5k21	4.07	4716k
	Pétanielle blanche	9.24	3.11	4204
1877	Victoria blanc	8.53	5.15	2753
	Blé à balles noires	6.88	7.50	2618
	Blè de Xérès	6.46	5.39	3635
1878	Pétanielle blanche	8.08	6.47	1734
1883	Blé de Xérès	5.90	6 27	2758

POURCENTAGES DES QUANTITÉS DE CHAQUE ÉLÉMENT
AYANT SERVI A LA FORMATION DU GRAIN

	N° d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	MOYENNE
Azote	Quantité maxima	190k79	185k 88	145k90	186k18	180k12	162k00	123k18	121k69	161k96
	Dans le grain	1 2.67	91.82	78.02	108 15	101.29	84 46	84.15	76 17	90.84
	°/₀ dans le grain	53.81	49 39	53.47	58.08	56.24	52.13	68.31	62.59	56.68
Acide phosphorique	Quantité maxima	71.15	67.81	65.54	66.77	55.99	52.62	52.38	43.75	59.50
	Dans le grain	41.57	43 34	43.56	39 95	39.14	37.96	37.35	36 08	39 99
	°/₀ dans le grain	59.83	63.91	66.46	59.83	69.90	72.13	71.30	82.46	67.21
Acide sulfurique	Quantité maxima	67.65	87.25	74.78	58.58	52.81	78.47	56.28	39.38	64.40
	Dans le grain	19.04	17.69	16.08	18.91	14.28	17 20	15.12	14.81	16.64
	°/₀ dans le grain	28.15	20.28	21.50	32.28	27.04	21.92	26.83	37.61	25.84
Chaux	Quantité maxima	39.54	57.61	44 84	59.85	46.71	37 51	29.79	25.91	42.72
	Dans le grain	3.30	3.72	3.29	3 45	3.05	3.76	3 29	2.77	3.33
	°/₀ dans le grain	8.34	6.45	7.33	5.76	6.52	10.02	11 04	10.68	7.79
Magnésie	Quantité maxima	23.68	20.40	20.03	24.90	17.70	17 13	18.67	12.79	19.41
	Dans le grain	9.57	9.19	7.79	11 37	8.19	8.50	9.23	8 25	9.01
	°/₀ dans le grain	40 41	45 04	38.89	45.66	46.27	49.62	49.43	64.50	46.42
Potasse	Quantité maxima	234.23	165.88	231.54	158.85	100.90	176.17	175.99	139 31	172.86
	Dans le grain	21.45	27.71	24.41	21.87	20.55	22.45	20.93	18 61	22.25
	°/₀ dans le grain	9.15	16.70	10 54	13.76	20.37	12.74	11.89	13.65	12.87
Soude	Quantité maxima	12.84	26.23	9.08	60.85	8.19	4.75	31.74	44.55	24.78
	Dans le grain	0.47	0 55	1.71	1.72	0.00	0.63	0.00	0.68	0.72
	°/₀ dans le grain	3.66	2.09	18.83	2.82	0.00	13.26	0.00	1.52	2.90
Oxyde de fer	Quantité maxima	17.66	29.08	33.20	14.61	10.59	21.68	14.20	21.52	20.32
	Dans le grain	0.05	0.50	1.35	0.40	0.93	1.99	0.38	0.68	0.78
	°/₀ dans le grain	0 28	1.71	4.06	2.73	8.78	9.17	2.67	3.16	3.74
Silice	Quantité maxima	477.69	645.98	666.97	431 43	305.45	512 13	1715.21	343.07	637.24
	Dans le grain	5.09	5.01	4.95	1.94	0.93	4.61	1.85	2.62	3.37
	°/₀ dans le grain	1.07	0.77	0.73	0.44	0.30	0.90	0.11	0.76	0.53

La pétanielle blanche, qui ne conserve que 3,10 °/₀₀ d'acide phosphorique à maturité, en 1876, donne cependant 4204 kilogr. de grains, tandis qu'en 1878, avec 6.47 °/₀₀, elle ne donne que 1734 kilogr. de grain. Il est donc bien évident qu'en 1878, elle avait une surcharge inutile d'acide phosphorique. Tous les blés de Verrières ont des surcharges analogues, ce qui tient à ce que la terre qui les porte reçoit depuis longtemps d'abondants engrais phosphatés.

Si on s'en était tenu à ces analyses pour fixer les exigences du blé, on les aurait singulièrement exagérées, tout au moins à l'égard de l'acide phosphorique.

Il est donc indispensable de chercher à dégager, dans le résultat des analyses, la partie vraiment utile et indispensable de celle qui n'a été absorbée qu'accidentellement, et qui constitue la surchage.

Pour y arriver, il faudra d'abord classer les éléments utiles par ordre d'importance, et, ensuite rechercher quelle est la quantité minima de chacun de ces éléments qui est indispensable à la production d'une même quantité de blé, par exemple de la récolte type de 40 hectolitres à l'hectare, telle que nous l'avons précédemment fixée.

Le but physiologique aussi bien que l'objectif agricole de la culture du blé étant la production du grain, il importe, tout d'abord, de nous rendre compte de l'utilité de chaque élément pour sa formation.

Nous en aurons la mesure en comparant la quantité maxima trouvée dans la récolte soit à floraison, soit à maturité, à celle qui a passé dans le grain. Le tableau de la page 821 « *Pourcentages des quantités de chaque élément ayant servi à la formatiou du grain* », présente cette comparaison pour nos huit blés, et pour chaque élément et, en outre, la quantité passée dans le grain rapportée à 100 d'absorption totale.

Ce dernier chiffre mesure l'efficacité de la migration des éléments de la tige et des feuilles vers le grain, et l'importance du rôle qu'ils ont joué dans sa formation.

En résumé, sur 100 kilogr. de chaque élément absorbé par les blés de belle venue, il en passe dans le grain les quantités suivantes :

	AU MINIMUM	AU MAXIMUM	EN MOYENNE
1° Acide phosphorique	59k83	82k46	67k21
2° Azote	49.39	68.31	56.08
3° Magnésie	38.89	64.50	46.42
4° Acide sulfurique	20.28	36.61	25.84
5° Potasse	9.15	20.37	12 87
6° Chaux	5.76	11.04	7.79
7° Oxyde de fer	0.28	9.17	3.74
8° Soude	0.00	18.83	2.90
9° Silice	0.11	1.07	0.53

Tel est, au moins, le classement qui ressort des pourcentages moyens calculés sur les exigences moyennes (1). Mais il évident que les surcharges jouent un rôle important pour surélever certaines de ces moyennes. La soude, par exemple, qui vient au 8e rang, ne présente certainement aucune importance pour la production du grain, puisque l'on peut obtenir des récoltes fort belles sans qu'elle intervienne dans sa formation, ainsi que le montrent les récoltes numéros 5 et 7 de notre tableau.

L'oxyde de fer et la silice pénètrent si peu dans le grain, et leurs pourcentages présentent de tels écarts, que l'on est bien autorisé à conclure à la presque nullité de leur importance au même point de vue.

L'acide phosphorique, au contraire, joue le rôle principal et passe dans le grain en proportion d'autant plus élevée que la plante en est moins riche.

Ainsi notre blé n° 8, qui n'a absorbé que 43 kil. 75 d'acide phosphorique, à l'hectare, en a livré à son grain 36 kil. 08, soit 82,46 °/₀; les blés nos 6 et 7, qui n'ont absorbé que 52 kil. 62 et 52 kil. 35 en ont livré à leur grain 37 kil. 96 et 37 kil. 35, soit : 72,13 et 71,30 °/₀, tandis que les blés nos 1 et 4, qui ont absorbé 71 kil. 15 et 66 kil. 77 de ce même acide, n'en ont livré à leur grain que 42 kil.57 et 39 kil. 95, soit, dans les deux cas, 59.83 °/₀. Cependant, les rendements des nos 1 et 4 ont été plus élevés que ceux des nos 6, 7, et 8. Si, donc, les circonstances atmosphériques avaient éte aussi favorables à la migration pour les nos 1 et 4 que pour les nos 6, 7 et 8, les récoltes nos 1 et 4 eussent été encore meilleures, tandis qu'inversement, une

(1) Il y a deux manières de calculer ces pourcentages moyens : 1° Prendre la moyenne arithmétique entre tous les pourcentages particuliers ; 2° calculer le pourcentage moyen d'après les exigences moyennes. Ces deux systèmes ne donnent pss exactement les mêmes chiffres, nous avons adopté le deuxième qui nous paraît le plus logique.

migration moins favorisée eût abaissé les récoltes nos 6, 7 et 8. La pratique agricole a donc le plus grand intérêt à pourvoir largement les terres à blé d'acide phosphorique assimilable, afin d'en faire absorber le plus possible pendant la première période de la végétation.

Notre récolte n° 1 nous apprend qu'avec 457 tiges au mètre carré, le blé peut extraire du sol, avant sa floraison, 71 kil.15 d'acide phosphorique à l'hectare. Le rendement de cette culture a été énorme (4714 kilogr. de grain et 10615 kilogr. de paille à l'état de siccité complète) On peut donc, sans crainte d'erreur, considérer comme maxima la quantité d'acide phosphorique absorbée.

Il est même permis de penser qu'elle était exagérée, puisqu'il s'en est perdu 10 kilogr. entre la floraison et la maturité. Mais les tiges avaient été coupées au ras du sol. Il y a donc lieu de tenir compte de la quantité d'acide phosphorique que contenaient les racines, et qui peut être évaluée à 6 kilogr. environ, qui, joints aux 71 kil. 15 contenus dans les parties aériennes, portent à 77 kil 15, soit 80 kilogr. en chiffres ronds, la quantité maxima que le blé peut extraire du sol, dans les conditions les plus favorables.

Nous avons cité précédemment des blés de Verrières beaucoup plus riches, mais nous avons aussi constaté qu'entre floraison et maturité cet excès de richesse avait disparu et constituait, par conséquent une surcharge, inutile.

Les influences climatériques qui succèdent à la floraison déterminent une utilisation plus ou moins complète de l'acide phosphorique absorbé, suivant qu'elles sont plus ou moins favorables à la migration qui doit alors s'opérer.

Les exigences du grain à l'égard de l'acide phosphorique sont très précises et ne s'écartent que fort peu des 9 millièmes de son poids, à l'état sec, ainsi que nous l'avons précédemment constaté (tableau de la page 816). Si, donc, pour le blé n° 8, la migration, au lieu d'être de 82,46 °/₀ n'avait été que de 59,83 °/₀ comme au blé n° 1, ce blé n'ayant pu absorber que 43 kil. 75 d'acide phosphorique, n'en aurait fait passer dans son grain que 26 kil. 17 au lieu de 36 kil. 8, et n'aurait pu produire que 2934 kilogr. de grain sec à 8,92 °/₀₀ d'acide phosphorique, au lieu de 4044 kilogr. La récolte pouvait donc se trouver diminuée de plus d'un quart, par le seul fait d'un temps moins favorable à la migration de l'acide phosphorique.

Cette observation prouve, une fois de plus, l'importance capitale, pour la pratique agricole, de fournir l'acide phosphorique abondamment au blé, dès le début de sa végétation, car la récolte qui en aura absorbé la plus forte quantité avant sa floraison, sera certainement la mieux assurée contre les chances d'une migration imparfaite.

C'est ainsi que notre blé n°1, qui n'a pu réaliser qu'une migration de 59,83 °/₀, a cependant donné la très grosse récolte de 4,714 kilogr. de grain sec, parce que, à la floraison, il contenait déjà 71 kil. 14 d'acide phosphorique, et a pu, tout en en perdant 10 kilogr. entre la floraison et la maturité, en faire passer 42 kil. 57 dans son grain.

Cette absorption hâtive de l'acide phosphorique n'est cependant pas la condition absolue du succès, ainsi que le prouve notre récolte n°5, qui a pu faire passer dans son grain 39 kil. 14 d'acide phosphorique, bien qu'à la floraison elle n'en avait encore absorbé que 25 kil. 47. Mais il a fallu, pour cela, des circonstances climatériques extraordinairement favorables, sur lesquelles il serait imprudent de compter.

Il résulte des données qui précèdent, que pour faire 1,000 kilogr. de grain, il faut, au moins 8 kil. 89 et, au plus 9 kil. 67 d'acide phosphorique, soit en moyenne, 9 kil. 15. Or, la migration minima ayant été de 59,83 °/₀, pour faire passer les 9 kil. 15 d'acide phosphorique dans le grain avec une semblable migration, il faut que la plante en ait absorbé 15 kil. 30 $\left(\frac{9,15 \times 100}{59,83} = 15,30.\right)$

Pour produire une récolte de 40 hectolitres de grain, pesant à l'état sec 2,752 kilogr., ainsi que nous l'avons précédemment établi, il faudra donc que la terre puisse fournir $\frac{27,52 \times 15,30}{1,000} = 42$ kil. 10 d'acide phosphorique immédiatement absorbable, soit un peu plus de 1 kil. par hectolitre de grain à produire.

Mais la récolte qui aura pu absorber cette quantité d'acide phosphorique, pendant le cours de sa végétation, ne sera pas forcément limitée à 40 hectolitres, et pourra donner beaucoup plus, si les circonstances climatériques sont favorables, et permettent une migration plus élevée.

Si nous supposons, en effet, que les 42 kil. 10 d'acide phosphorique aient été absorbés dès la floraison, et que la migration ait pu être de 82.46 °/₀ comme pour notre récolte n° 8, nous trouvons que le grain devrait contenir $\frac{42,10 \times 82.46}{100} = 34$ kil. 71 d'acide phosphorique, ce

qui donnerait 3,793 kil. 4 de grain sec à 9,15 °/₀₀, soit une récolte de 55 hectolitres. Inversement, dans le cas de la migration maxima au lieu de faire 55 hectolitres de grain avec 42 kil. 10 d'acide phosphorique absorbé par la récolte, la plante pourra faire 40 hectolitres de grain avec une quantité moindre d'acide phosphorique.

Une semblable récolte, pesant à l'état sec 2,752 kilogr. et devant contenir 25 kil. 18 avec la migration maxima de 82,46 °/₀ n'aurait besoin d'absorber pendant le cours de sa végétation que $\frac{25 \text{ kil. } 18 \times 100}{82,46} = 30 \text{ kil. } 54$.

Pour produire 40 hectolitres de grain, un hectare de terre devra donc fournir au blé de 30 kil 54 à 42 kil. 10 d'acide phosphorique, suivant que les circonstances climatériques seront plus ou moins favorables à la migration, soit, en moyenne, 36 kil 32.

Dans notre première étude sur le blé publiée en 1882, avec des documents beaucoup moins complets, et par des considérations d'un tout autre ordre, nous étions arrivé à une moyenne de 37 kilogr. pour la même production. Cette nouvelle étude confirme donc nettement la précédente, et les chiffres qui en résultent peuvent être considérés comme à peu près définitifs.

Azote. — Au second plan, mais à une faible distance de l'acide phosphorique, nous trouvons l'azote qui, dans les huit exemples que nous avons cités, s'est transporte dans le grain pour 56,08 °/₀, en moyenne, de la quantité absorbée par la récolte entière, prise au moment où elle en était le plus chargée.

Ici encore, nous constatons que la migration maxima s'est produite pour les récoltes les moins riches, mais avec moins de netteté, et avec des écarts moins accentués que pour l'acide phosphorique.

Notre récolte n° 1 montre que dans les terres riches en matières azotées assimilables, le blé peut absorber de très fortes quantités d'azote, puisqu'une semblable récolte, sur la surface d'un hectare, en aurait contenu, dès la floraison, 190 kil. 79, dont plus de la moitié, soit 102 kil. 67, aurait été utilisée à la production du grain.

Dans nos trois meilleures récoltes nous constatons une certaine perte d'azote entre la floraison et la maturité. Mais les choses ne se passent pas toujours ainsi puisque, pour les 5 récoltes suivantes, nous trouvons, au contraire, une augmentation qui, pour notre récolte n° 5, va de 77 kil 12 à 180 kil. 12, soit du simple à plus du double. Cette récolte s'est donc comportée à l'égard de l'azote, de la même façon que pour l'acide phosphorique.

La quantité d'azote maxima qu'une récolte de blé peut absorber paraît donc être de 190 kilogr. plus 20 kilogr. environ, pour les racines, soit en tout 210 kilogr , mais on peut obtenir de très beaux rendements avec des quantités beaucoup moindres, ainsi que le prouvent nos récoltes n^os 7 et 8, pourvu que les circonstances soient favorables à l'absorption et à la migration, entre la floraison et la maturité.

D'après nos analyses, 1,000 kilogr. de grain contiennent de 17 kil. 32 à 24 kil. 48 d'azote. En raisonnant sur le maximum, puisqu'il est possible, nous voyons que la production de 40 hectolitres de grain pesant, à l'état sec 2,752 kilogr. peut nécessiter $\frac{2,752 \text{ k.} \times 24 \text{ k. } 48}{1,000} =$ 67 kil. 37 d'azote. Or, la migration pouvait n'être que de 49 39 °/₀ comme nous l'avons constaté pour notre récolte n° 2. Pour que le blé puisse fournir sûrement à la formation de son grain 67 kil. 37 d'azote, il faut qu'il en ait absorbé $\frac{67,37 \times 100}{49,39} = 136$ kil. 40, plus environ 10 kilogr. pour les racines. Nous dirons donc que, pour assurer une récolte de 40 hectolitres de grain à l'hectare, il faut que la plante puisse absorber 146 kilogr. d'azote, soit 3 kil. 65 par hectolitre.

Mais, comme pour l'acide phosphorique, la récolte qui a absorbé cette quantité d'azote n'est pas forcément limitée à 40 hectolitres. Si, au lieu d'une migration minima, les circonstances climatériques lui en permettaient une maxima, ce ne serait plus 67 kil. 37 d'azote qui passeraient dans le grain, mais bien $\frac{136 \times 68,31}{100} = 92$ kil. 90, ce qui donnerait 3,794 kilogr. de grain sec à 24,48 °/₀₀ d'azote, ou 5,363 kilogr. à 17,32 °/₀₀. Le sol qui peut donner 40 hectolitres de grain, à l'hectare, dans des conditions convenablement favorables, pourrait donc, si ces mêmes conditions devenaient extraordinairement favorables, arriver à donner de 55 à 78 hectolitres.

Inversement, si au lieu de produire du grain à la richesse la plus forte et avec la migration la plus faible, le grain devait avoir la richesse la plus faible, la migration devant être maxima, nous trouverions que, pour produire 40 hectolitres de grain à 17,32 °/₀₀, il faudrait seulement $2,752 \times 17,32 = 47$ kil. 66 d'azote pour la formation du grain, et $\frac{47,66 \times 100}{68,31} = 69$ kil. 77 pour la production de la récolte entière.

On peut donc conclure que, pour produire 40 hectolitres de grain, il faudra de 69 kil 77 à 136 kil. 40 d'azote, suivant que la variété cultivée donnera du grain plus ou moins azoté, et suivant aussi que les circonstances climatériques seront plus ou moins favorables à la migration. La moyenne de ces quantités extrêmes serait 103 kilogr., quantité qui peut être considérée comme assurant la récolte, dans la grande majorité des cas. Dans nos études publiées en 1882, nous étions arrivé à une moyenne de 92 kil. 6.

Nous avons dit que la même quantité d'azote, soit 136 kilogr. peut produire de 40 à 78 hectolitres de grain, suivant que les diverses conditions sont plus ou moins favorables. Mais il est bien évident que le maximum ne saurait être atteint, que si aucun des autres éléments nécessaires ne fait défaut. Or, nous avons vu que la quantité d'acide phosphorique qui peut produire une récolte de 40 hectolitres, soit : 42 kil 10, ne peut donner, dans les circonstances les plus favorables, que 55 hectolitres de grain, au maximum. Pour que le blé pût profiter des circonstances les plus favorables à l'utilisation de son azote, il faudrait donc, nécessairement, qu'il eût absorbé un excédent d'acide phosphorique.

Ainsi se trouve démontrée une fois de plus l'influence prépondérante de l'acide phosphorique dans la culture du blé, bien que les quantités absolues qu'exigent les récoltes soient beaucoup moindres pour cet élément que pour plusieurs autres, et pour l'azote en particulier.

Rien ne pouvait, mieux que les observations précédentes, expliquer ces récoltes extraordinaires qui se produisent de loin en loin, et surprennent le cultivateur, qui ne peut comprendre de semblables irrégularites, alors qu'il suit invariablement les mêmes pratiques.

Au point de vue des exigences de la production du grain, l'azote n'occupe que le second rang, ainsi que nous venons de l'établir. Mais nous cultivons le blé pour en faire de la farine, et ensuite du pain. Or, parmi les matières qui se forment et s'accumulent dans le grain de blé, la plus précieuse est incontestablement le gluten. C'est cette substance azotée, appartenant à la classe des albuminoïdes, qui donne à la pâte son liant, qui procure au pain ses qualités physiques, et qui contribue le plus à lui donner sa puissance nutritive. L'azote contenu dans le blé s'y trouve, pour la plus grande partie, (les quatre cinquièmes au moins) à l'état de gluten. Si donc l'azote ne vient qu'au second rang parmi les éléments nécessaires à la production du grain, il occupe, au contraire, le premier rang au point de vue de sa qualité.

Or, les blés que l'agriculture et le commerce fournissent à la meunerie, présentent à cet égard des écarts fort importants.

On a vu précédemment que dans nos huit récoltes à grand rendement, la richesse du grain en azote a varié de 17,32 à 23,94 ‰, ce qui donne un écart de 27,65 % du maximum. Mais

VARIÉTÉ	PROVENANCE		POIDS DE 1.000 GRAINS SECS	RENDEMENT EN GRAIN SEC à l'hectare	AZOTE DANS 1 000 KILOS de grains secs	ÉCARTS
Blé de Bordeaux	Arcy	1882.	38g92	3940k	25k60	
	—	—	37.28	4212	24.06	8.81
	Nesmy	1881.	40.33	?	23.82	
	Mainpincien	—	40.20	4026	18.92	
	Vilmorin	1893.	42.23	?	18.33	
	Bosquet	1892.	33.67	1574	16.79	
Blé bleu de l'Isle de Noé	Mainpincien	1893.	46.15	?	21.20	
	Arcy	1882.	38.68	3131	20.78	4.07
	Chevilly	—	40.75	?	19.78	
	Mainpincien	1881	37.60	3387	19.52	
	Vilmorin	1893.	40.00	?	17.23	
Victoria d'hiver	Courqu taine	1881.	29.80	2626	26.72	
	—	—	34.32	2867	25.04	8.64
	Mainpincien	—	37.70	4199	20.04	
	—	—	22.20	2008	19.48	
	Arcy	1882.	34.59	1854	18.08	
Blé doré	—	—	37.60	3176	24.64	
	—	—	35.27	4714	21.78	12.68
	—	—	37.22	3851	20.44	
	—	—	47.92	4504	17.32	
	—	—	29.89	3369	12.86	
Blé seigle	Fresne	1884.	38.83	3420	24.62	
	—	1882.	37.68	4231	23.94	3.58
	—	—	38.05	3248	23.22	
	—	—	37.76	2342	22.74	
	—	—	38.21	3050	21.04	
Blé shirriff	Arcy	1885.	22.87	3750	25.50	3.34
	Vilmorin	1893.	31.01	?	22.16	

les variations prennent une bien autre amplitude si, au lieu de ne comparer que des blés de récoltes abondantes, on examine des grains de cultures moins heureuses.

Dans mon dossier du blé, je trouve 75 analyses de grains de provenances très diverses, et de récoltes plus ou moins réussies. Le dosage d'azote le plus élevé est de 29 kil. 83 pour 1,000 kilogr. de grains secs, et le plus bas descend à 12 kil. 96, soit un écart absolu de 16 kil. 87, et de 56,55 °/₀ du maximum.

Dans les 70 analyses publiées par M. Pagnoul, dans les Annales agronomiques, les richesses en azote vont de 14,60 à 28,59 °/₀₀, donnant un écart proportionnel de 48,93 °/₀ du maximum, écart peu inférieur à celui qui vient d'être indiqué.

Les variétés exercent certainement une grande influence sur la richesse en azote, et par conséquent, sur la qualité du grain. Mais la culture, la composition du sol, les engrais employé jouent aussi un rôle fort important, ainsi que le prouvent les résultats consignés dans les tableau de la page 825 et obtenus sur des grains de même variété cultivés dans des conditions différentes.

Rapportés aux richesses maxima, les écarts ressortent, pour chaque variété, aux chiffres suivants :

Blé de Bordeaux	34.41 °/₀.
Blé bleu	19.20 —
Blé Victoria d'hiver	32.33 —
Blé doré	51.46 —
Blé seigle	14.55 —
Blé shirriff	13.09 —

Si les mêmes blés peuvent présenter, sous des influences jusqu'ici indéterminées, des écarts de richesse allant de 13 à 51 °/₀ des richesses maxima observées, il est certainement permis d'espérer que l'étude des conditions favorables aux richesses maxima, permettra de les réaliser ou, tout au moins, de s'en rapprocher le plus souvent, et d'améliorer, dans de très larges proportions, la qualité des blés obtenus.

La *magnésie*, bien qu'elle ne soit absorbée qu'en quantité relativement faible, tient, cependant, le troisième rang d'importance pour la formation du grain, puisqu'elle y passe, en moyenne, dans la proportion de 47,92 °/₀ de la quantité absorbée. Aussi la voit-on, le plus fréquemment, augmenter dans la récolte, entre la floraison et la maturité.

Pour former 1.000 kgr. de grain, il faut, au maximum, 2 kgr. 57 de magnésie. Pour assurer une récolte de 40 hectolitres, pesant à l'état sec 2.752 kgr., il faut donc que le blé puisse livrer à son grain 7 kgr. 07 de magnésie $\left(\frac{2.752 \times 2.57}{1.000}\right)$, et comme la migration minima de cet élément est de 38,89 °/₀, pour que le grain puisse tirer de la plante les 7 kgr.07 qui lui sont nécessaires, il faut qu'elle en ait absorbé 18 kgr. 18 $\left(\frac{7.07 \times 100}{39.89}\right)$.

Avec la migration maxima de 6 h. 50 °/₀ et pour produire 40 hectolitres de grain à la richesse minima de 1.73 °/₀₀, la quantité de magnésie nécessaire se réduit à 4 kgr. 76, et à 7 kgr. 38 pour la récolte entière.

La production d'une semblable récolte peut donc être obtenue avec des quantités de magnésie variant de 7 kgr. 38 à 18 kgr 18, soit, en moyenne, 12 kgr. 78. Dans notre étude de 1882, nous étions arrivé à une moyenne bien voisine de celle-ci, puisqu'elle était de 12 kgr. 20.

L'acide sulfurique, ou plutôt le *soufre* dosé et calculé à l'état d'acide sulfurique, vient au quatrième rang dans l'ordre d'utilité pour la formation du grain.

Jusqu'ici, les fonctions physiologiques du soufre sont restées fort obscures à cause du mode de dosage suivi par les chimistes qui se bornaient à déterminer l'acide sulfurique des sulfates contenus dans les cendres des végétaux ou de leurs diverses parties, comme nous l'avons dit à propos des méthodes d'analyse.

C'est ainsi que, dans l'ouvrage récent de M. Dehérain, où sont résumées les principales données physiologiques que possède la science sur l'assimilation des matières minérales, nous trouvons la mention suivante :

« L'acide sulfurique n'est pas abondant dans les cendres, et ne paraît pas exercer une « action bien marquée sur la végétation. »

Cependant on sait que les matières albuminoïdes admettent le soufre dans leur composition. D'après les analyses de Ritthausen, le rapport du soufre à l'azote se trouverait exprimé par les nombres contenus dans le tableau de tête de la page 827, dans les matières albuminoïdes d'origine végétale.

D'autre part, les analyses des grains de blé indiquent une forte proportion d'azote qui s'y trouve, pour la plus grande partie, à l'état de matières albuminoïdes. On devrait donc trouver dans le blé une quantité de soufre, allant de 5 à 10 °/₀ de la quantité d'azote dosée. Or, l'azote entrant dans le grain de nos blés dans la proportion de 17.32 à 23.99 °/₀ le soufre devrait s'y

	DANS 100 DE MATIÈRE SÈCHE		SOUFRE pour cent D'AZOTE
	AZOTE	SOUFRE	
Albumine du blé	17.60	1.55	8.80
— de l'orge	15.75	1.18	7.49
— du lupin	17.24	0.76	4.40
— des pois	17.14	1.04	6 07
— des fèves	16.37	0.89	5.44
Gliadine du blé	18.06	0.85	4 70
— de l'orge	17.71	1.66	9 37
Mucédine	16 63	0.88	5.29
Gluten-fibrine	16 89	1.01	5.98

trouver dans celle de 0,86 à 2.39 °/₀₀, au moins, en admettant qu'il n'y ait pas d'autres composés sulfurés que les matières albuminoïdes.

Exprimées en acide sulfurique, ces proportions de soufre s'élèvent de 2.15 à 5.97 °/₀₀. Cependant, le dosage de l'acide sulfurique dans les cendres de nos grains nous avait donné les résultats suivants.

	ACIDE SULFURIQUE	
	dans 100 kilos de cendres.	dans 100 kilos de blé sec.
Blé nº 1	1k76	0.32
— nº 2	0.89	0.19
— nº 3	1.23	0.23
— nº 4	Traces	Traces
— nº 5	0.10	0 02
— nº 6	1.21	0 25
— nº 7	Traces	Traces
— nº 8	0 00	0.00

Ces quantités nulles ou presque nulles sont bien loin de correspondre aux déductions qui précèdent. Nous devions nécessairement en conclure que la calcination faisait perdre la plus grande partie du soufre existant dans la matière végétale, et c'est ce qui nous a conduit à étudier et à adopter le procédé de dosage que nous avons décrit dans la première partie de ce travail. Nous avons donc repris tous nos échantillons, et refait les dosages par la nouvelle méthode, et ce sont les résultats obtenus dans ces nouvelles analyses que nous avons inscrits dans nos tableaux.

Les pertes de soufre pendant la calcination des grains s'expliquent facilement, car les cendres qu'ils laissent contiennent à peine la quantité de bases (potasse, chaux, magnésie, etc.) capable de retenir le phosphore, en le transformant en phosphates. Il en résulte que l'acide sulfurique des sulfates préexistant, s'il y en a, doit être en grande partie chassé par l'acide phosphorique. Quant au soufre de matières organiques, il doit forcément s'échapper à l'état d'acide sulfureux.

Mais les grains ne sont pas les seules matières végétales qui perdent du soufre pendant la calcination. En appliquant la même méthode de dosage aux plantes en fleur, et aux plantes entières prises à maturité, nous avons reconnu que tous les dosages d'acide sulfurique faits sur les cendres étaient insuffisants. On trouvera d'ailleurs dans le tableau de la page suivante, la comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes dans nos huit blés, à floraison, à maturité, et dans les grains.

Comme on le voit, les pertes de l'ancienne méthode sont fort importantes et, de plus, très irrégulières, de sorte qu'il était impossible, avec les anciennes analyses, de se faire une idée quelconque du rôle du soufre dans la végétation.

Avec les nouvelles analyses, au contraire, nous le voyons pénétrer dans le blé en quantités importantes, le plus souvent même supérieures à celles du phosphore. La quantité absorbée augmente souvent de la floraison à la maturité (cinq fois sur huit), et enfin il intervient régulièrement dans la formation du grain, pour laquelle il remplit une fonction plus importante que la potasse et la chaux, et qui le place au quatrième rang parmi les éléments nécessaires à cette formation.

	A FLORAISON		A MATURITÉ		DANS LE GRAIN	
	MÉTHODE		MÉTHODE		MÉTHODE	
	ANCIENNE	NOUVELLE	ANCIENNE	NOUVELLE	ANCIENNE	NOUVELLE
Blé nº 1	3k02	4k57	2k23	4k41	0k32	4k04
— nº 2	2.47	4.61	3.18	5.24	0.19	3.85
— nº 3	3 34	4.59	2.55	4.68	0.23	3.57
— nº 4	2.82	4 61	1.49	4.23	Traces	4.23
— nº 5	1.66	4 42	1.85	4.16	0.02	3.37
— nº 6	2.71	4 69	3.32	5.29	0.25	4.07
— nº 7	2.14	6.43	1.65	3.26	Traces	3.60
— nº 8	3 15	4.40	1 11	3.88	0.00	3.68

Il est d'ailleurs très remarquable que les exigences du grain à l'égard du soufre paraissent être plus précises que pour l'azote et la magnésie, qui occupent un rang plus élevé, car dans nos huit blés, nous trouvons que l'acide sulfurique est l'elément qui varie le moins après l'acide phosphorique.

Les quantités de soufre, exprimées en acide sulfurique, nécessaires à une récolte de 40 hectolitres de grain, s'établissent de la manière suivante :

1º Pour le grain, avec la richesse minima	10k044
— avec la richesse maxima	11 778
2º Pour la récolte entière, avec la richesse minima et la migration maxima	26 700
— avec la richesse maxima et la migration minima	5.077
Soit en moyenne : Pour le grain seul	10 911
Pour la récolte entière	42 385

La *potasse* est absorbée par le blé en bien plus grande quantité que les quatre éléments précédents, et cependant son rôle dans la formation du grain est relativement beaucoup moins important, puisqu'elle ne s'y transporte que pour 12,87 ‰ en moyenne de la quantité absorbée. Son principal rôle consiste donc dans la formation de la tige et des feuilles. Aussi la trouvons-nous au maximum dès la floraison et même un peu avant, ainsi que l'ont constaté les expériences de Montsouris précédemment rappelées.

A partir de la floraison, les feuilles se dessèchent peu à peu, à mesure que se résorbe la plus grande partie de leur substance pour la formation du grain. Une faible partie de leur potasse et une proportion plus importante de leur magnésie et de leur azote servent à transporter le phosphore et le soufre dans le grain, car ils ne peuvent s'y rendre que sous forme de phosphates et sulfates, ou de matière albuminoïde.

Mais la plus grande partié de la potasse, inutile à ce mouvement, reste dans les tiges et les feuilles, et retourne partiellement au sol, à mesure que le vent détache les feuilles desséchées, ou qu'elle est enlevée par le lavage des pluies, ou enfin rejetée par voie d'excrétion, ainsi que nous l'avons expliqué précédemment. C'est pourquoi nous voyons la potasse décroître invariablement dans la tige entre la floraison et la maturité, alors même que les racines peuvent continuer à en absorber.

La potasse n'existant pas à l'état de liberté dans le sol, ne peut pénétrer dans les végétaux qu'à l'état de sels saturés, et c'est certainement à la grande solubilité de ses divers sels qu'elle doit d'y passer en quantités aussi considérables. Comme nous l'avons précédemment expliqué, elle y apporte les acides nitrique, sulfurique, phosphorique et la silice qui sont combinés avec elle dans le sol. Mais, à mesure que l'azote de l'acide nitrique, le phosphore, et le soufre des acides phosphorique et sulfurique, sont utilisés par la plante à la formation des matières organiques azotées (albuminoïdes, amides, alcaloïdes, etc., etc.), la potasse, devenue libre, se combine aux acides végétaux formés en même temps et, pour la partie qui excède le pouvoir de combinaison de ces acides, à l'acide carbonique absorbé par les feuilles, ou résultant des combustions internes de matières organiques que nous avons signalées. C'est très probablement à l'état de bi-carbonate, et peut-être un peu aussi à l'état de silicate, qu'elle est éliminée entre la floraison et la maturité.

Une très faible partie de la potasse absorbée, (9,15 à 20,37 ‰ seulement) passe dans le grain avec le soufre et le phosphore qu'elle y transporte, concurremment avec la magnésie. Pour que la totalité de l'azote nécessaire à la plante pût être absorbée à l'état de nitrate de potasse, pour la production d'une récolte de 40 hectolitres de grain qui doit utiliser, ainsi que nous l'avons établi, de 70 à 136 kilogr. d'azote, il faudrait de 235 à 456 kilogr. de potasse.

Mais, comme une partie de l'azote est absorbée à l'état de nitrate de chaux, de soude, de magnésie, de sels ammoniacaux et peut-être même d'azote élémentaire, les quantités de

potasse absorbées ne sont jamais aussi considérables, et nous voyons, par l'exemple de notre blé n° 5, qu'une très forte récolte peut être obtenue avec une quantité de potasse relativement faible. On peut donc dire que le blé possède, à l'égard de la potasse, des exigences assez élastiques, et d'autant plus faibles que le sol est plus riche en calcaire, la chaux pouvant partiellement remplacer la potasse dans son rôle de véhicule de l'azote nitrique. Il y a cependant un minimum de potasse absolument indispensable, c'est la quantité qui doit passer dans le grain, et comme 1 000 kilogr. de grain sec n'en contiennent pas moins de 4 kil. 55, d'après les analyses précédemment données, il est clair que pour produire 40 hectolitres de grain pesant sec 2,752 kilogr., il faut au moins 4 kil. 55 × 2,752 = 10 kil. 25 de potasse, et comme la migration la plus favorable à la potasse a été de 20,37 %, il est évident que pour donner au grain 10 kil. 25 de potasse, il faut que la plante en ait absorbé au moins $\frac{10,25 \times 100}{20,37} =$ 50 kil. 31.

Mais si au lieu d'avoir la richesse minima, le grain devait avoir la richesse maxima, qui est de 6,03 ‰ d'après nos analyses, et si la migration ne devait être que de 9,15 %, comme pour notre blé n° 1, le moins favorisé à cet égard, la quantité de potasse nécessaire pour produire 40 hectolitres de blé s'élèverait à 6,03 × 2,752 = 16 kil. 59 pour la formation du grain et à $\frac{16,59 \times 100}{9,15}$ = 181 kil. 31 pour la récolte entière. On voit donc que pour une récolte de 40 hectolitres, les exigences du blé à l'égard de la potasse peuvent varier entre 50 kil. 31 et 181 kil. 34, ce qui donne une moyenne de 115 kil. 81. Dans notre étude de 1882, nous étions arrivé à une moyenne de 116 kil. 2.

La chaux est encore moins nécessaire que la potasse à la formation du grain, puisqu'elle n'y passe que dans la proportion de 8,33 %, moyenne de la quantité totale absorbée. Comme la potasse, mais en bien moindres quantités, la chaux est surtout utile à la formation de la tige et des feuilles. Comme elle aussi, mais pour une part bien plus faible, elle concourt au transport de l'acide phosphorique dans le grain. Mais son rôle principal paraît être de remplacer partiellement la potasse comme véhicule chargé de transporter dans la plante les acides phosphorique et sulfurique, et, surtout, l'azote nitrique qui peut être absorbé à l'état de nitrate de chaux. Cette intervention est très secondaire, et ne grandit un peu que lorsque la potasse fait défaut, comme nous le constatons pour notre récolte n° 5 qui est, en même temps, la plus pauvre en potasse; et l'une des plus riches en chaux de toute la série (on se souvient qu'elle provient d'un sol calcaire).

Cependant la richesse en chaux du grain de blé varie fort peu, ce qui semble indiquer que bien que les quantites absorbées par la plante soient très variables, bien que la migration de la chaux vers le grain soit très faible, néanmoins cette base joue un rôle important dans sa formation, bien que la quantité de chaux qui lui est nécessaire soit évidemment très minime, puisque le grain le plus riche dans nos huit analyses n'en contient que 0,89 ‰.

Il en résulte que, pour faire 40 hectolitres de grain, il faut, au plus 0,89 × 2,752 = 2 kil 45 de chaux et, comme la migration minima de la chaux est de 5,76 %, d'après nos analyses, pour assurer 2 kil. 45 de chaux à la formation du grain, il faut que la récolte entière en ait absorbé

$$\frac{2,45 \times 100}{5,76} = 42 \text{ kil. } 53.$$

Mais si, au lieu de considérer la richesse maxima du grain, nous parlions de sa richesse minima qui est de 0,68 ‰ et si nous supposions la migration maxima, qui est de 11,04 %, nous trouverions que pour faire 40 hectolitres de grain, il ne faudrait que 0,68 × 2,752 = 1 kil. 87 de chaux, et que cette quantité serait assurée à la fructification par une absorption de $\frac{1,87 \times 100}{11.84}$ = 16 kil. 94 dans la récolte entière.

Nous pouvons donc dire que la quantité de chaux nécessaire à la production d'une récolte de 40 hectolitres de blé variera de 16 kil. 94 à 42 kil. 53 et sera, en moyenne, de 29 kil. 73. En 1882, nous avions trouvé 25 kil. 20.

Après la chaux, vient *l'oxyde de fer*, qui présente une migration moyenne de 3,74 % seulement avec de grandes variations allant de 0,28 à 917 %.

Pour la chaux, la quantité contenue dans le grain est assez uniforme, puisqu'elle varie seulement de 0,68 à 0,89 ‰. Pour l'oxyde de fer, les variations sont beaucoup plus étendues, car elles vont de 0,01 à 0,47 ‰. Or, quelle est cette récolte qui ne contient que 0,1 ‰, soit 50 grammes dans toute la masse de grain produite, à l'hectare? C'est précisément la meilleure de toute la série. Nous sommes donc autorisés à conclure que l'oxyde de fer ne joue qu'un rôle très effacé dans la formation du grain, si tant est qu'il lui soit nécessaire.

On sait, au contraire, que l'oxyde de fer joue un rôle important dans la formation de la chlorophylle, matière colorante verte des feuilles.

La *silice* n'est que bien peu utile à la fructification, si tant est qu'elle le soit, puisqu'il n'en passe dans le grain que 1 °/₀, au plus, de la quantité contenue dans la récolte entière, bien que cette quantité soit beaucoup plus considérable que pour aucun des autres éléments minéraux qui concourent à la formation de la plante. Les quantités absolues de silice contenues dans le grain sont d'ailleurs très faibles.

Les cendres des farines bien blutées en contiennent encore beaucoup moins que les grains dont elles proviennent, et souvent même pas du tout. Si donc la silice intervient utilement dans la production du grain de blé, ce ne doit être que pour la formation de ses enveloppes qui passent dans le son, à la mouture.

Le rôle utile de la silice paraît donc borné à la production de la tige et des feuilles. Elle est souvent très abondante dans les cendres du blé dès la floraison. Notre récolte n° 7, qui en contenait alors 167 millièmes, soit près de 17 °/₀ de la matière sèche à cette époque, en est un remarquable exemple.

Toutefois notre récolte n° 1, la meilleure de la série, n'en ayant donné que 33 millièmes, il est bien évident que les quantités plus fortes que l'on constate fréquemment ne sont point nécessaires, mais seulement accidentelles. Il est à remarquer, du reste, que tandis que certaines récoltes continuent à en absorber après la floraison, d'autres, au contraire, éprouvent une importante déperdition entre la floraison et la maturité. C'est ainsi que notre récolte n° 7, la plus riche à la floraison, puisqu'elle en contenait 1,715 kil. 21, se trouve, au contraire, la plus pauvre à la maturité, car elle n'en contient plus que 275 kil. 82 seulement.

Il résulte évidemment de ces constatations que la silice est souvent absorbée sans nécessité par les racines du blé et simplement parcequ'elle se trouve abondamment en dissolution dans le liquide nutritif qu'elles trouvent dans le sol. Il est très possible aussi qu'une certaine quantité de la silice dont l'analyse constate la présence dans les récoltes n'ait point été absorbée par les racines, mais se trouve simplement à l'état de poussière attachée à la surface de la plante. La plupart des terres étant très riches en silice, on conçoit facilement que les plantes en aient une certaine surcharge par la poussière fine enlevée à ces terres par le vent et recueillie par les feuilles auxquelles elle s'attache, retenue par leur humidité et par les poils dont certaines surfaces sont recouvertes.

Il est bien possible aussi que certaines surcharges d'oxyde de fer et de carbonate de chaux soient produites de la même façon sur les plantes qui croissent sur des terres ferrugineuses ou calcaires.

9° La soude est évidemment inutile à la production du grain, puisque de très belles récoltes comme nos n^{os} 5 et 7 n'en contiennent pas. Est-elle du moins utile à la production de la paille? Les quantités que l'on trouve dans certaines récoltes pourraient le faire croire. Cependant, lorsqu'on la voit tomber à des proportions excessivement faibles et même à zéro dans des récoltes qui ont produit plus de 4,000 kilogr. de grain sec à l'hectare, il faut bien admettre qu'elle n'est d'aucune utilité et que si on la rencontre parfois dans le blé en quantités importantes, c'est qu'elle a été absorbée accidentellement.

Le plus ordinairement, elle a accompagné l'azote nitrique qui a été donné à la plante sous forme de nitrate de soude, employé comme engrais, lequel nitrate n'a pas eu le temps de se transformer en nitrate de potasse avant son absorption. Péligot n'avait pas trouvé de soude dans les blés qu'il avait analysés pour ses recherches sur la répartition de la soude et de la potasse dans les végétaux (1). Mais, à cette époque, l'emploi du nitrate de soude n'était que peu répandu, et il est bien probable que les blés examinés par le savant académicien n'en avaient pas reçu. Bien que la soude ne soit aucunement nécessaire à la végétation du blé, on conçoit cependant, puisqu'elle peut y pénétrer en y transportant l'azote nitrique, et probablement aussi l'acide phosphorique, qu'elle doit rendre quelques services à l'entreprise agricole dans les sols pauvres en potasse et en chaux où elle peut, dans une certaine mesure, remplacer ces deux bases comme véhicule des éléments les plus importants.

Pour l'oxyde de fer et la silice, qui paraissent inutiles à la formation du grain, ainsi que nous l'avons établi, et ne s'y rencontrent qu'accidentellement, nous ne pouvons suivre la même méthode que pour les autres éléments, pour arriver à préciser les exigences de la production d'une récolte de 40 hectolitres. Nous nous bornerons donc à la considération des richesses maxima et minima constatées par les analyses. Or, notre récolte la plus pauvre en oxyde de fer est notre n° 7, car elle n'en a absorbé que 14 kil. 20, avant la floraison, pour tomber à 12 kil. 09, à la maturité. Elle a produit, avec cette quantité d'oxyde de fer, 12,210 kilogr. de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, tomes XII, XVIII et XXIII.

matière sèche. Nous pouvons donc dire que, pour obtenir 8,544 kilogr. de matière sèche, soit une récolte de 40 hectolitres; il faudra au moins $\frac{8,544 \times 14,20}{12.210} =$ 9 kil. 936 d'oxyde de fer. En partant, au contraire, de notre récolte n° 3 qui contenait déjà 29 kil. 02 d'oxyde de fer à la floraison, et qui est arrivée au premier rang avec 33 kil. 20 à la maturité, cette récolte ayant produit 16,650 kilogr. de matière sèche, nous aurions, pour une récolte de 40 hectolitres $\frac{8,544 \times 33,20}{16,650} =$ 17,04. Les limites d'utilité de l'oxyde de fer se trouveraient donc entre 9 k. 936 et 17 kil. 04, sauf l'erreur possible provenant de la surcharge des poussières ferrugineuses attachées aux plantes, ainsi que nous l'avons précédemment indiqué.

Pour la silice, le même système de calcul nous donne un minimum de 201 kil. 40 et un maximum de 1,200 kil. 21 en partant des récoltes n° 5, la moins chargée de silice et n° 7 qui en a, au contraire, absorbé la plus forte quantité. Mais la récolte n° 7 s'éloigne tellement, à cet égard, des 7 autres récoltes, que nous sommes autorisés à penser qu'elle a été l'objet d'une surcharge accidentelle. Nous prendrons donc pour base des exigences maxima en silice la teneur de notre récolte n° 3, qui est de 666 kil. 97 pour une récolte totale de 15,985 kilogr., ce qui donne, pour une récolte de 40 hectolitres, un maximum de 356 kilogr. seulement.

En résumé, parmi les éléments qui concourent à la production de la récolte du blé, un seul est beaucoup plus important pour le grain que pour la paille, c'est l'acide phosphorique. Un autre, l'azote, se partage presque également entre la paille et le grain avec une légère préférence en faveur du grain. Quatre autres, la magnésie, le soufre, la potasse et la chaux, sont généralement plus necessaires à la paille qu'au grain, tout en jouant encore un rôle important dans sa formation. Deux autres, l'oxyde de fer et la silice, ne sont utiles qu'à la formation des tiges et des feuilles et ne se rencontrent qu'accidentellement dans le grain. Enfin, le dernier, la soude, ne se trouve dans la plante qu'accidentellement, car elle n'est nécessaire ni à la paille, ni au grain, et n'intervient que comme véhicule des autres éléments.

Quant aux quantités utiles à la production d'une récolte de 40 hectolitres à l'hectare, elles se résument, pour chacun des éléments précités, de la manière suivante :

	MINIMUM	MAXIMUM	MOYENNE
Acide phosphorique	30k54	42k10	36k32
Azote	69 77	136.40	103.08
Magnésie	7.38	18 18	12 78
Acide sulfurique	26.70	58.07	42.38
Potasse	50 31	181.31	115.81
Chaux	16.94	42.53	29.73
Oxyde de fer	9.94	17.04	83 49
Silice	201.40	356 00	218.70

Les quantités minima sont les seules indispensables.

Les quantités maxima doivent contenir une certaine surcharge, puisque nous les avons calculées en partant de la richesse maxima donnée par les analyses. Cependant, comme il est possible que la variété ait joué un certain rôle pour élever les exigences de la plante, il sera prudent, dans la pratique, si l'on veut assurer des récoltes élevées, de mettre à leur disposition au moins les quantités moyennes entre les minima et les maxima.

Il importe également de tenir compte des quantités nécessaires à la formation des racines comme nous l'avons indiqué à propos de l'acide phosphorique.

L'étude des racines apportant des complications excessives dans ce genre de travail, nous les avons à dessein négligées. Nous ne commettrons pas une erreur bien importante en leur faisant leur part au moyen d'une analyse que nous avons faite sur un seul échantillon, et en tenant compte de leur proportion moyenne déterminée par l'examen d'un assez grand nombre de cas où les plantes avaient été arrachées de terre et non coupées, comme on le fait en grande culture.

On conçoit que cette opération de l'arrachage ne peut être faite avec une grande exactitude. Malgré toutes les précautions prises, il reste toujours en terre une certaine quantité de radicelles très déliées, qui se brisent à la moindre traction. D'un autre côté, malgré un lavage très soigné, il est à peu près impossible qu'il ne reste pas un peu de terre adhérente aux racines, de sorte que leur introduction dans les échantillons destinés à l'analyse aurait apporté des surcharges de silice, d'oxyde de fer et même de calcaire.

Quoi qu'il en soit, voici les résultats que nous avons obtenus dans 18 constatations où nous avons pesé à part les racines avec 50 centimètres de la paille, c'est à-dire telles qu'elles auraient été laissées dans le sol par la moisson. Toutes ces constatations sont rapportées à l'hectare.

Nos d'ordre.	VARIÉTÉ	PROVENANCE	RÉCOLTE SÈCHE			RACINES SÈCHES	RACINES POUR 100	
			GRAIN	PAILLE	TOTAL		du grain.	de la récolte totale.
1	Blé bleu............	Mainpincien..	3.387k	5.289k	8.676k	1.594k	47.07	18.37
2	— de Bordeaux....	—	4.025	6.125	10.150	1.843	45.79	18.16
3	Kessingland.	—	4.199	8.010	12.210	2 174	51.77	17.81
4	Chiddam........	—	4.418	9 2 2	13.710	2 250	50.92	16.41
5	Victoria......	—	2.007	6.454	8.565	1.743	86.75	20.34
6	Goldendrop.........	—	3.063	5.418	8.481	1.994	65.11	23.51
7	Australie...... . .	Verrières....	3.327	7.403	10.730	1.209	36.34	11.27
8	Dattel..............	—	2.091	5.752	7.843	454	21.71	5.78
9	Blood-Red.........	—	4.716	8.736	13.452	3.310	65.94	23.12
10	Pétanielle blanche..	—	4.204	14.068	18.272	1.719	40.88	9.40
11	Victoria blanc......	—	2 753	6.958	9.711	3 185	115.69	32.79
12	Blé à balles noires..	— ...	2.618	5.128	7.746	342	9.24	4.41
13	Blé de Xérès.......	— ...	3.635	8.793	12.428	1.705	46.90	13.72
14	Epeautre noir barbu	—	2.584	4.461	7.445	705	27.28	10.00
15	Richelle d'Australie.	—	874	3.367	4.241	688	78.81	16.22
16	Victoria............	Courquetaine.	2.626	6.472	9.098	1.342	51.10	14.75
17	—	—	2.867	5.543	8.416	2.119	73.93	25 20
18	Australie...........	Arcy	8.665	7.531	11.196	3.247	88.59	29.00
			Moyennes				55.76	17.23

Si nous appliquons cette moyenne à notre récolte de 40 hectolitres de grain pesant 2752 kilogr., nous trouvons qu'elle devait avoir environ 1534 kilogr. de racines sèches. Or, l'analyse des racines du blé d'Australie récolté à Arcy (nº 18 du tableau ci-dessus) nous a donné les résultats suivants :

	POUR 1000	POUR 1534k
Azote................................	8k70	13k35
Acide phosphorique	2.29	3.51
Chaux	5.48	8.41
Magnésie.......................	0.95	1.46
Potasse	4.74	7 27
Soude	3.01	4.62

Nous ne donnons pas les dosages de l'oxyde de fer et de la silice, qui sont évidemment exagérés, à cause de la terre restée adhérente aux racines et qui, d'ailleurs, sont sans importance. Nous ne faisons pas non plus mention de l acide sulfurique, qui avait été dosé par calcination et se trouve par conséquent inexact. Pour établir la consommation réelle d une récolte de 40 hectolitres de grain avec la paille et les racines corsespondantes, nous avons donc à ajouter les nombres de la 2e colonne du tableau précédent aux moyennes précédemment obtenues, ce qui donne, en fin de compte, la consommation suivante.

	POUR LA RÉCOLTE enlevée.	POUR LES RACINES laissées en terre.	TOTAL
Acide phosphorique	36k32	3k51	39k83
Azote	103 08	13.35	116.43
Magnésie............	12.78	1.46	14.24
Potasse...........	115.81	7.27	123.08
Chaux..........	29 73	8.41	38.14
Oxyde de fer.........	13.49	»	13.49
Silice..........	278 70	»	278 70
Acide sulfurique..........................	42.38	»	42.38

Quant à la composition type du blé, nous pouvons maintenant la formuler approximativement, bien entendu, en partant des besoins minima et maxima que nous avons constatés, et en les rapportant à l'acide phosphorique, ce qui nous permettra ensuite de les calculer pour 1000 kilogr. de substance sèche.

Voici les résultats de ces calculs, dans lesquels nous ne tenons pas compte des racines, afin que nos chiffres soient comparables à ceux que l'on obtient par l'analyse des récoltes, telles qu'on les prélève ordinairement :

	COMPOSITION		
	Minima.	Maxima.	Moyenne.
Acide phosphorique	1.	1.	1.
Azote	2.26	3.24	2.84
Magnésie	0.24	0.43	0.35
Potasse	1.65	4.31	3.19
Chaux	0.55	1.01	0.82
Oxyde de fer	0.32	0.40	0.37
Silice	6.59	8.45	7.67
Acide sulfurique	0.87	1.38	1.17

Or, il résulte de nos analyses précédemment données que les blés à grand rendement contiennent à la floraison, de 3,64 à 5,58 ‰ d'acide phosphorique, soit, en moyenne, 4,54. En passant de la floraison à la maturité, la proportion d'acide phosphorique s'abaisse généralement, bien que la quantité totale d'acide phosphorique absorbée par la récolte subisse, au contraire, une augmentation dans la plupart des cas. C'est que, pendant cette période, la formation des matières végétales est plus rapide que l'absorption de l'acide phosphorique, ralentie par la sécheresse de l'été. A la maturité, la richesse millésimale en acide phosphorique n'est plus que de 4,23 en moyenne.

En calculant sur la richesse moyenne à la floraison, nous trouvons qu'à cette époque, un blé de bonne venue doit contenir, pour 1000 kilogr. de matière sèche :

Acide phosphorique		4.54
Azote	4.54×2.84	= 12.79
Magnésie	4.54×0.35	= 1.69
Potasse	4.54×3.19	= 14.48
Chaux	4.54×0.82	= 3.72
Oxyde de fer	4.54×0.37	= 1.68
Silice	4.54×7.67	= 34.82
Acide sulfurique	4.54×1.17	= 5.31

Mais nous savons que cette composition, qui est désirable, n'est pas absolument indispensable, puisque les blés qui n'ont pu absorber, avant la floraison, la totalité des éléments qui leur sont nécessaires, peuvent continuer à les tirer du sol après la floraison, si la saison est favorable. Il est certain toutefois, que plus un blé se rapprochera de la composition sus-indiquée, à la floraison, plus il y aura de probabilité en faveur de sa bonne tenue jusqu'à la maturité.

Quant à la composition que doit avoir le blé à la maturité, on peut évidemment prendre pour type la composition moyenne des huit blés à grand rendement dont nous avons donné les analyses, étant bien entendu que le blé peut présenter, sans cesser d'être bon, des écarts d'autant plus importants que l'élément considéré est moins utile à la formation du grain. Ce sont donc les écarts de l'acide phosphorique qui auront la plus haute signification ; viendront ensuite ceux de l'azote, puis ceux de la magnésie et de l'acide sulfurique et, à une grande distance de ceux-ci, les écarts de tous les autres éléments, la potasse en tête.

(*A suivre*).

PRÉPARATION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE PUR

Par **M. Adrian.**

Ce corps, découvert par Sérullas en 1829, prend naissance par l'action du brome, de l'acide bromhydrique, et du bromure de phosphore sur l'alcool.

Naquet l'obtint par l'action des vapeurs de brome sur l'éthylate de soude, et Berthelot en chauffant l'éthylène avec l'acide bromhydrique.

Pendant longtemps, il fut préparé en faisant tomber goutte à goutte le brome dans un ballon contenant une partie de phosphore ordinaire, et quatre parties d'alcool absolu.

Personne modifia plus tard ce mode opératoire en substituant le phosphore rouge au phosphore ordinaire.

Le produit ainsi obtenu avait une odeur alliacée désagréable due en partie au phosphore employé; sa densité était de 1,40, et il bouillait à 40°,7.

M. de Vrij arriva à se passer de phosphore, et obtint le bromure d'éthyle, en distillant douze parties de bromure de potassium avec 10 parties d'acide sulfurique officinal et 5 parties d'alcool à 95° préalablement mélangés.

Le Codex de 1884 adopta ce mode de préparation, en changeant un peu les proportions.

Il fait mélanger avec précaution dans un ballon refroidi dans un courant d'eau, douze parties d'acide sulfurique officinal avec sept parties d'alcool; puis, dans ce mélange froid et constamment maintenu tel, il fait ajouter par petites quantités douze parties de bromure de potassium pulvérisé. On adapte au col du ballon un réfrigérant de Liebig, communiquant avec un flacon qui contient un peu d'eau destinée à surnager l'éther distillé, et à empêcher son évaporation.

On laisse la réaction s'opérer pendant environ 24 heures, puis on distille au bain de sable à 125°, tant qu'il passe à la distillation du liquide tombant au fond de l'eau. Le liquide acide recueilli est agité avec une solution de potasse à 5 %, décanté et agité à nouveau avec trois à quatre fois son volume d'eau distillée; après repos et séparation dans un entonnoir à robinet, l'éther est reçu dans un flacon contenant du chlorure de calcium fondu. Après 24 heures de contact, il est décanté dans une cornue tubulée, additionné de 10 % d'huile d'amandes douces, et distillé au bain-marie à la température de 39°, puis conservé à l'abri de la lumière.

Le *Codex Medicamentarius* regarde le produit ainsi obtenu comme pur, et lui assigne les caractères suivants : liquide incolore, très réfringent, d'odeur alliacée, et neutre aux réactifs colorés, de densité 1,473, bouillant à 98°,5, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

La consommation de plus en plus grande de cet éther comme anesthésique, et surtout la non-constance des résultats obtenus, nous ont amené à nous demander si la purification indiquée par le formulaire officiel était véritablement parfaite. Nous avons reconnu qu'elle était notoirement insuffisante. Dans les produits fabriqués à notre usine de Courbevoie suivant le Codex, comme dans cinq autres échantillons de bromure d'éthyle dits purs, fournis par différentes maisons, nous avons, à l'analyse, constaté la présence de certaines quantités d'éther sulfurique pouvant atteindre jusqu'à 15 % du poids du produit essayé. On s'explique d'ailleurs facilement sa formation, par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et sa non-séparation à la distillation, par la proximité des points d'ébullition des deux éthers.

La constatation de la présence de l'éther dans le bromure d'éthyle, se fait en mettant dans un tube à essai quelques centimètres cubes du produit, et amenant la température du liquide à 20°. On laisse dans le tube le thermomètre qui a servi à constater cette température, on y fait tomber quelques gouttes d'acide sulfurique, on agite, et on voit la température monter proportionnellement à la quantité d'éther contenue dans le bromure : si la proportion est de 15 %, la température monte jusqu'à 34° environ, et il se produit une vive ébullition.

Il se forme sur le bord une combinaison d'éther et d'acide sulfurique insoluble dans le bromure, et qui vient surnager à la surface de celui-ci.

La purification du bromure d'éthyle, complémentaire à celle du Codex que nous croyons devoir indiquer, repose sur la réaction ci-dessus.

Le bromure bien refroidi venant d'être traité par le chlorure de calcium, est agité avec une petite quantité d'acide sulfurique; il se forme des goutelettes huileuses à la surface de l'éther; on décante à l'aide de l'entonnoir à robinet, puis on lave à l'eau alcalinisée pour enlever toute trace d'acidité; on distille enfin avec l'huile, comme il est dit au Codex. -- Le bromure ainsi obtenu est chimiquement pur, et ne donne plus d'élévation de température par addition d'acide sulfurique.

NOTE SUR LES IMPURETÉS POUVANT SE RENCONTRER DANS L'ÉTHER SULFURIQUE OFFICINAL

Par **M. Adrian.**

Notre intention n'est pas de revenir ici sur le travail important que nous avons eu l'honneur de publier en 1864 et 1865 dans le *Journal de Pharmacie* en collaboration avec notre honoré maître M. Regnauld.

Par notre méthode éthérométrique, et à l'aide des tableaux que nous avons donnés, il est facile de déterminer d'une façon exacte les proportions d'éther pur, d'alcool, et d'eau constituant un éther de commerce.

Mais en présence de certains accidents signalés à la suite de l'emploi d'éthers supposés purs, parce qu'ils remplissaient toutes les conditions exigées par le Codex, nous nous sommes demandé si ces accidents ne devaient pas être attribués à des impuretés que n'arrivaient pas à éliminer les moyens de purification du formulaire officiel.

Nous nous souvenions, non seulement que l'éthérification donne naissance à de l'aldéhyde et à de l'acide acétique, mais encore que sur un éther rectifié et contenant de faibles traces d'eau, l'action seule de l'air et à froid peut amener la formation de ces deux corps.

Les rectifications indiquées débarrassent bien l'éther du produit acide, mais n'arrivent que très imparfaitement à éliminer l'aldéhyde acétique qui, distillant à —20, accompagne l'éther hydrique dans sa distillation.

Barugter, qui avait signalé la présence de ce corps dans l'éther, conseillait pour l'y reconnaître, d'agiter l'éther avec un fragment de potasse, qui se colore en noir par la présence de l'aldéhyde. Ce procédé, assurément bon pour déceler des quantités notables de ce corps, est absolument insuffisant pour en révéler la présence de traces. Or l'aldéhyde, sans être dangereux à dose aussi minime, n'en constitue pas moins une impureté, dont il est important de se débarrasser.

En faisant arriver un courant de gaz ammoniac sec dans des éthers entièrement neutres supposés purs, et refroidis par un courant d'eau froide, nous avons vu se former sur les parois des vases les contenant, des quantités plus ou moins grandes, mais toujours sensibles, de cristaux que nous avons reconnu être de l'aldéhydate d'ammoniaque, corps absolument insoluble dans l'éther anhydre.

Ce procédé de constatation, qui nous avait permis de déceler la présence de proportions d'aldéhyde variant de 0,5 à 3 %, devenait aussi un procédé de purification.

En effet, après avoir traité, comme il vient d'être dit, par le gaz ammoniac, l'éther officinal, et séparé par filtration les cristaux d'aldéhydate formé, on peut éliminer l'excès de gaz dissous par de l'acide sulfurique pur, qui forme du sulfate d'ammoniaque insoluble dans l'éther ; le liquide acide filtré est mis à digérer sur du carbonate de potasse, et soumis à la distillation sur ce corps.

L'éther ainsi obtenu est absolument pur.

A la fin de cette note, nous croyons utile de rappeler les impuretés à rechercher dans l'éther anesthésique.

A. — Huile douce de vin. — L'éther en contenant, agité avec de l'eau, donnerait une liqueur trouble et huileuse.

B. — Acide sulfurique. — On sature par un carbonate alcalin, on évapore, et dans résidu, on constate la présence du sulfate.

C. — Acide acétique. — On opère comme pour l'acide sulfurique.

Dans ces deux cas, l'éther rougit le tournesol.

D. — Alcool. — L'éther qui en contient se colore par addition d'un cristal de fuchsine. Si à cet éther on ajoute une solution alcaline et un peu d'iode, et si on chauffe au bain-marie, on obtient ensuite par refroidissement des cristaux jaunes d'iodoforme.

E. — Aldéhyde acétique — En faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans l'éther qui en contient, préalablement neutralisé par agitation avec carbonate de potasse, puis refroidi, il se forme sur les parois des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque.

F. — Eau. — Le sulfate de cuivre anhydre et blanc, agité avec de l'éther contenant des traces d'eau, reprend sa coloration bleue.

En résumé, un éther pur doit avoir une odeur vive et suave, une saveur fraiche et aromatique, posséder une densité de 0,720 à + 15, bouillir à 34°5; il doit répondre négativement aux essais ci-dessus.

Il peut être employé alors sans crainte par le médecin comme produit anesthésique.

CORPS GRAS — CIRES — RÉSINES

Contributions à l'analyse des graisses (1).

Par **M. le Dr J. Lewkovitch.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Juin 1894.)

RÉACTIONS COLORÉES

Avant que « les réactions quantitatives » n'aient ouvert un nouveau champ de recherches dans l'analyse commerciale des graisses, et introduit une précision scientifique dans cette branche de l'analyse technique, les essais qualitatifs ou réactions colorées, conjointement avec quelques constantes physiques et quelques méthodes organoleptiques, constituaient la principale base des données analytiques que le chimiste était appelé à fournir. Il faut ajouter qu'on n'avait recours aux réactions colorées, qu'à défaut de meilleures méthodes, comme c'est encore le cas dans quelques autres branches de l'analyse technique, où la lumière de la chimie scientifique n'est pas encore entrée, ou a été empêchée d'entrer.

Les auteurs des traités plus anciens avaient l'habitude de donner des tableaux et des *schémas* systématiques, au moyen desquels on pouvait soi-disant classer et identifier les graisses individuellement, et surtout les huiles. Malheureusement, les tableaux de cette nature ont passé aussi dans des traités plus récents, et l'étonnement du chimiste qui cherche sa voie dans cet enchevêtrement presque inextricable de réactions colorées, est plus facile à s'imaginer qu'à décrire. Il ne faut pas oublier que ces réactions colorées n'ont pas toujours été obtenues avec des échantillons types, et que la source des produits, leur âge, leur mode de purification, et toute cette multitude de circonstances qui exercent une influence si importante sur la coloration obtenue, entraient peu ou point en ligne de compte.

Les progrès réalisés dans nos connaissances techniques ont amélioré les méthodes d'épuration des huiles, et ont fait disparaître nombre d'impuretés, qui donnaient avec différents réactifs les colorations jusqu'alors considérées comme caractéristiques.

Il n'est donc pas étonnant que la plupart de ces essais aient été abandonnés, et que quelques auteurs aillent jusqu'à bannir entièrement les réactions colorées — à quelques exceptions près — de l'analyse des graisses et des huiles.

Une réaction colorée ne peut avoir de valeur, que si elle est produite par une substance bien définie qui existe naturellement dans la graisse ou l'huile, et qui est tellement caractéristique du produit examiné, que celui-ci peut être identifié par cette réaction. Il va de soi que ces substances caractéristiques, qui ne se trouvent dans les produits qu'en quantités minimes, ne doivent pas être aisément éliminables par les procédés d'épuration ordinairement employés.

Comme type d'une réaction très précieuse de cette sorte, nous pouvons citer la méthode de Baudouin pour la recherche de l'huile de sésame, méthode qui a récemment trouvé son explication et sa confirmation dans l'isolement de la substance qui produit la coloration. La réaction colorée du cholestérol, bien que très caractéristique, exige plus de circonspection, vu que d'autres substances donnent la même coloration, ou une coloration analogue.

Je ne me propose pas de passer en revue toutes les réactions colorées qui ont été préconisées pour l'identification parfaite des huiles — telles que la réaction de Becchi, pour l'huile de graines de coton — espérant m'occuper de cette question dans une autre publication. J'ai plutôt l'intention d'examiner — pour en montrer le peu de valeur — quelques réactions qui sont encore considérées comme permettant de faire une classification des huiles et des graisses.

Je ne traiterai ici que des quatre réactifs suivants : acide sulfurique, chlore, acide phosphorique et acide phosphomolybdique, tous les autres réactifs : alcalis caustiques, acide azotique, etc. n'ayant absolument aucune valeur pour les besoins de la classification.

I. — ACIDE SULFURIQUE.

De petites quantités d'impuretés, telles que les matières albuminoïdes et les matières résineuses, étant susceptibles de donner des colorations avec l'acide sulfurique, l'essai à l'acide sulfurique n'a qu'une valeur très limitée.

Tout au plus arrive-t-on, avec beaucoup d'habitude, à distinguer les huiles siccatives, semi-siccatives, et non siccatives, si on ajoute l'acide directement à l'huile. Les premières se reconnaissent par la formation de flocons noirs, lorsque deux gouttes d'acide sont introduites dans 20 gouttes d'huile. Mais il est beaucoup plus difficile, et souvent impossible de distinguer les huiles semi-siccatives des huiles non siccatives.

Plus l'huile est siccative, plus elle se colore en brun par l'acide, de telle sorte qu'il est

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1894, Avril, p. 281.

possible, en jugeant d'après l'intensité de la coloration, de reconnaître les huiles situées aux extrémités des classes respectives, comme, par exemple, l'huile de graines de coton et l'huile d'olive ; mais il sera impossible, par cet essai seul, de distinguer l'huile de navette de l'huile de graines de coton. Les réactions de coloration obtenues avec une dissolution de l huile dans le sulfure de carbone ne donnent pas de résultats plus sûrs, l'état de dilution estompant les différences de coloration entre les huiles éminemment siccatives et les autres.

Dans le cas des huiles de foie, les colorations bleue et pourprée dues à la présence de cholestérol et de matières colorantes — lipochromes — sont très caractéristiques. On les observe le mieux, en faisant dissoudre l'huile dans du sulfure de carbone, avant de les traiter par l'acide sulfurique. Mais, il faut ne pas oublier que dès que l'huile commence à devenir rance, les principes colorants subissent une altération, à la suite de laquelle la coloration bleue disparaît pour faire place à une coloration rouge et pourprée. Ainsi, les huiles de foie de morue rances ne montrent pas toujours la belle coloration bleue que fournit l'huile de foie de morue médicinale pure. D'autre part, l'huile de baleine donne aussi quelquefois la coloration bleue.

Il en résulte que l'essai à l'acide sulfurique ne peut être employé que pour obtenir quelques indications préliminaires, et ces indications doivent être interprétées avec la plus grande circonspection. Il vaudrait beaucoup mieux lui substituer la méthode basée sur l'absorption de l'iode, méthode qui, bien que plus longue, fournit un moyen infaillible pour classer les huiles et les graisses.

II. — Emploi du chlore.

Le chlore a été proposé par Fauré (1839) comme réactif général permettant de distinguer les huiles végétales des huiles animales, ces dernières — à l'exception des huiles de pieds d'animaux terrestres — devenant noires sous l'action du chlore. L'huile de phoque a été plus tard ajoutée aux exceptions ; néanmoins, le chlore est généralement considéré comme un réactif caractéristique des huiles de poisson, des huiles de foie et des huiles de baleine (les cires liquides, l'huile de spermaceti, et l'huile de spermaceti arctique étant comprises dans ce dernier groupe).

Me trouvant en possession d'un grand nombre d'huiles et de graisses dont l'authenticité était en dehors de tout doute (la plupart de ces huiles, surtout les huiles et graisses provenant d'animaux terrestres ont été préparées dans mon laboratoire), j'en ai traité la majeure partie par le chlore, en opérant dans des conditions absolument identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants (*A* et *B*).

HUILES ET GRAISSES TRAITÉES PAR LE CHLORE

A. — Huiles végétales.

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	COLORATION APRÈS TRAITEMENT
1	Huiles siccatives.	Huile de lin n° 1.	Verte.
2		— n° 2.	Légèrement foncée.
3		— n° 3.	Plus foncée que le n° 2.
4		Huile de pavot.	Inaltérée.
5	Huiles semi-siccatives.	Huile de graines de coton.	Légèrement foncée.
6		— — chauffée à 240°.	Foncée.
7		— de sésame n° 1.	Inaltérée.
8		— — n° 2.	—
9		— de noix du Brésil.	Légèrement foncée.
10		— de navette « colza ».	Inaltérée.
11		— — —	—
12		— — —	Foncée.
13		— de graines de moutarde.	Foncée, brun foncé au bout d'un certain temps.
14		— croton.	Foncée, ensuite verdâtre.
15		— ricin n° 1.	Légèrement brune.
16		— — n° 2.	Inaltérée.
17	Huiles non siccatives.	— pêche.	—
18		— d'amandes amères.	Foncée.
19		— — douces.	Moins foncée que la précédente.
20		— d'arachide.	Inaltérée.
21		— d'olive, Toscane.	—
22		— — Gallipoli.	—
23		— de laurier.	Foncée.

B. — Huiles animales.

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	COLORATION APRÈS TRAITEMENT
24	Huile de poisson.	Huile de poisson japonaise.	Légèrement rouge, ensuite brun rougeâtre foncé.
25	Huiles de foie.	Huile de foie de morue, médicinale.	Légèrement brune.
26		— — rance.	Noire.
27		— — « East Coast ».	—
28		— — —	—
29		— — de Norvège.	Presque noire.
30		— — —	Brun foncé.
31	Huiles.	— — —	Légèrement brune.
32		— de phoque « Newfoundland straw ».	Brun très intense.
33		— « Right whale », pâle.	Brune.
34		— — foncée.	Presque noire.
35	Cires liquides.	Spermaceti n° 1.	Très légèrement brune.
36		— n° 2.	Légèrement brune.
37		— arctique n° 1.	Très légèrement brune.
38		— — n° 2.	Légèrement brune.
39		— — n° 3.	—
40	Huiles d'animaux terrestres.	de pieds de cheval.	Presque noire.
41		— de bœuf.	Inaltérée.
42		de suif.	Légèrement foncée.
43		de lard.	Très légèrement foncée.
44		de pieds de mouton.	Inaltérée.
45	Graisse animale.	Graisse de cheval.	Plus claire.

Ces tableaux montrent que le chlore ne peut être considéré comme réactif caractéristique des huiles d'animaux marins, la coloration foncée des huiles dépendant de leur état de pureté (nos 9 à 13), du traitement auquel elles sont soumises (n° 6), et surtout de leur état de rancidité, et non de leur origine. En fait l'huile de foie de morue pure (n° 25) et l'huile de phoque (n° 31) ont si peu changé de coloration, en comparaison des huiles végétales (nos 6, 9, 13) que — d'après les résultats de l'essai au chlore — elles pourraient être rangées parmi les huiles végétales. D'autre part, l'huile de pieds de cheval (n° 40) est devenue presque noire.

Le chlore doit donc être rayé de la liste des réactifs spéciaux des huiles d'animaux marins.

III. — Acide phosphorique.

Dans le tableau dressé par Crace Calvert (1854), l'acide phosphorique sirupeux figure comme réactif très précieux des huiles d'animaux marins. Schaedler le préconise beaucoup pour cet usage, pretendant que même 0, 1 °/o d'une huile d'animal marin peut être décelé par la coloration rouge que produit l'acide phosphorique. Holde (1) a déjà constaté que l'essai à l'acide phosphorique est très incertain, étant donné que, d'une part, les huiles de résines fournissent la même coloration avec cet acide, et que d'autre part, la coloration ne devient apparente, qu'en présence de grandes quantités d'huiles d'animaux marins. Les tableaux *A* et *B* de la page suivante montrent que l'essai à l'acide phosphorique ne mérite aucune confiance, vu qu'il ne semble indiquer que des impuretés qui peuvent être éliminées par l'affinage (n° 26), ou des produits d'oxydation (n° 7), ou la rancidité (n° 16).

IV. — Acide phosphomolybdique.

Welmans (2) a proposé ce réactif pour la recherche des huiles végétales dans le lard et en général pour distinguer les huiles d'origine végétale des huiles d'origine animale. Guidé par l'idée que les huiles fixes produites par l'organisme végétal peuvent contenir des traces d'alcaloïdes, il a traité un grand nombre d'huiles végétales par les réactifs usuels des alcaloïdes, et trouvé que l'acide phosphomolybdique donne de bons résultats.

L'essai est opéré comme il suit :

Dans un tube à essai, on fait dissoudre 1 gramme (ou 25 gouttes) de l'huile dans 5 centimètres cubes de chloroforme, on agite avec 2 centimètres cubes d'une solution fraîchement préparée d'acide phosphomolybdique, ou d'une solution de phosphomolybdate de soude, additionnée de quelques gouttes d'acide azotique. Au bout de quelque temps, la couche

(1) *The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1890, p. 419.
(2) *The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1892, p. 548.

HUILES TRAITÉES PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE SIRUPEUX

1 VOLUME D'HUILE POUR 5 VOLUMES D'ACIDE

A. — Huiles végétales.

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	HUILES TRAITÉES A FROID (sans agiter)	HUILES TRAITÉES A CHAUD (en agitant)
1	Huiles siccatives.	Huile de lin n° 1.	Pas de réaction.	Brun rougeâtre.
2		— — n° 2.	Léger anneau brun.	—
3		— de chènevis.	Très léger anneau.	Brune.
4		— de pavot.	Pas de réaction.	Très légère coloration.
5	Huiles semi-siccatives.	— de graine de coton, fraîche.	—	Légèrement brune.
6		Huile de graines de coton, vieille.	Anneau brun.	Brun foncé.
7		Huile de graines de coton, chauffée à 240°.	Anneau brun foncé.	Noire.
8		Huile de sésame.	Pas de réaction.	Vert jaunâtre.
9		— de navette, colza.	—	Légère coloration.
10		— — pâle.	Léger anneau brun.	—
11		— de croton.	Pas de réaction.	Brune, la couche d'acide noire.
12		— de ricin.	—	Très légère coloration.
13		— d'olive.	—	—

B. — Huiles animales.

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	TRAITEMENT A FROID (sans agiter)	TRAITEMENT A CHAUD (en agitant)
14	H. de poisson.	Huile japonaise.	Anneau brun rougeâtre.	Brun intense.
15	Huiles de foie.	— de foie de morue, médicinale.	Léger anneau brun.	Brune.
16		Huile de foie de morue, rance.	Anneau noir.	Brun foncé.
17		Huile *Cod oil.*	—	Noire.
18		— de Norvège.	Anneau brun rougeâtre.	Brun intense.
19		— *Coast cod.*	Ann. brun rougeât. intense.	—
20	Huiles de baleine.	— de phoque.	Anneau brun foncé.	Brun foncé.
21		— — de Terre-Neuve.	Anneau rouge.	Brune.
22		Huile de baleine, pâle.	Léger anneau brun.	—
23		— — foncée.	Anneau noir.	Noire.
24	Cires liquides.	Spermaceti.	Anneau brun foncé.	Brun foncé.
25		— arctique.	—	Noire.
26		— raffiné.	Anneau brun.	Brune.
27	Huiles d'animaux terrestres.	Huile de pieds de cheval.	Anneau noir.	Noire.
28		— —	Pas de réaction.	Brune.
29		— de pieds de mouton.	—	Légère coloration.
30		— de suif.	Anneau brun très léger.	Brune.
31		— de lard.	—	Jaune sale.

chloroformique devient incolore, tandis que la couche supérieure prend une coloration verte, si on se trouve en présence d'une huile végétale, ou d'une huile de foie de morue. Par l'addition d'ammoniaque ou d'un alcali fixe, il se produit une belle coloration bleue, dont l'intensité correspond à celle de la coloration verte observée avant l'addition d'alcali. Les graisses animales, telles que le suif, la graisse d'oie, la graisse de beurre et le lard, ne donnent pas, suivant Welmans, cette réaction, de même que la coloration verte ne se produit pas dans les huiles végétales raffinées au moyen d'un acide (huile de navette), ou ne se produit qu'au bout d'un temps très prolongé. Cette réaction a été recommandée par plusieurs chimistes — Engler et Rupp, Wimmer, Mansfeld, Goske, Wallenstein — avec une seule restriction, apportée par ce dernier, à savoir : que le suif (« premier jus ») donne aussi une coloration verte qui devient bleue par l'addition d'un alcali.

L'importance d'une réaction de cette sorte pour l'analyse des corps gras, a naturellement attiré mon attention, et je l'ai soumise à une série d'épreuves dont les résultats sont consignés dans les tableaux *A* et *B* des pages 840 et 841. L'extrême sensibilité de l'acide phospho-

molybdique à une trace minime de substances réductrices, telles que les impuretés de l'ammoniaque du commerce (bases organiques), a nécessité l'essai préalable de l'ammoniaque et du chloroforme employés. Tous les deux ont laissé l'acide phosphomolybdique jaune, et cette coloration a disparu, en sursaturant l'acide par l'ammoniaque.

HUILES ET GRAISSES TRAITÉES PAR L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE

A. — *Huiles végétales.*

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	COLORATION de la couche acide	COLORATION après addition d'ammoniaque
1	Huiles siccatives	Huile de lin nº 1.	Légèrement verte.	Bleue.
2		— — nº 2.	Vert foncé.	Bleu intense.
3		— — nº 3.	Verte.	—
4		— de graines de chènevis.	—	—
5		— — de pavot.	Très légèrement verte.	Bleuâtre.
6	Huiles semi-siccatives.	— — de coton.	Verte.	Bleu intense.
7		— — — chauffée à 240°.	Verdâtre, ensuite verte et finalement	Bleue.
8		Huile de sésame nº 1.	Jaune-verdâtre.	Bleuâtre.
9		— — nº 2.	Verte.	Bleu intense.
10		— de noix du Brésil.	—	Bleuâtre.
11		— de navette, colza nº 1.	—	Bleu intense.
12		— — — nº 2.	—	—
13		— — pâle.	Légèrement verte.	—
14		— — foncée.	Vert intense.	—
15		— de moutarde.	Verte.	Bleue.
16		— de croton.	—	Bleu intense.
17		— de ricin nº 1.	—	—
18		— — nº 2.	—	—
19	Huiles non siccatives.	— de pêche.	*Jaune pâle.* Vert très faible.	Presque incolore. Bleu très faible.
20		— d'amandes douces.	Jaune. Verdâtre.	Bleuâtre. Bleuâtre.
21		— — amères.	— —	Bleuâtre. Très faiblement bleuâtre.
22		— d'arachide.	— Très faiblement verdâtre.	Presque incolore. Bleuâtre.
23		— d'olive, Toscane nº 1.	Jaune verdâtre. Vert très faible.	Bleue. Bleu très faible.
24		— — — nº 2.	Verdâtre.	Bleue.
25		— — Zante.	—	—
26		— — Syrie.	—	—
27		— — Messina.	Jaune. Jaune très faible.	Bleu très faible. Bleuâtre.
28		— — Adramyti.	Jaune. —	— Bleu très faible.
29		— crème de Toscane.	— —	Bleuâtre. Bleu très faible.
30		— Candia.	— Vert faible.	Bleuâtre. Bleue.
31		— Gioja.	*Jaune.*	Bleuâtre
32		— Gallipoli.	*Jaune.* Verdâtre.	Bleuâtre. Bleuâtre.
33	Graisses végétales.	— laurier.	Verte.	Bleu très intense.
34		— Mowrah.	Vert clair.	Bleuâtre.
35		— palme.	Vert intense.	—
36		— — blanchie.	Jaune.	Bleu très clair.
37		— de noix de palmier.	*Jaune.*	Bleu très faible.
38		— — de coco.	— —	Bleu très faible. Bleu faible.

En examinant ces tableaux, on voit que, même abstraction faite des huiles de foie, il est impossible de distinguer, au moyen de l'acide phosphomolybdique, les huiles végétales des huiles animales. Plusieurs sortes d'huiles d'olive, ainsi que l'huile d'amandes, l'huile d'arachis et l'huile de pêche, ont donné des réactions beaucoup plus distinctes que l'huile de suif et même l'huile de lard. La réduction de l'acide phosphomolybdique est évidemment déterminée par des traces d'impuretés contenues dans les huiles et les graisses elles-mêmes, ou par quelques produits secondaires qui prennent naissance lors du rancissement de ces corps. Ceci ressort clairement de l'essai nº 13.

De tous les échantillons soumis à l'essai, seul le lard est resté incolore. On pouvait donc supposer que l'huile de graines de coton ou toute autre huile de graines employée pour falsifier le lard, pouvait être aisément décélée par l'acide phosphomolybdique. J'ai préparé

B. — Huiles et graisses animales.

Nos	CLASSE des huiles	NATURE DES HUILES	COLORATION de la couche acide	COLORATION après addition d'ammoniaque
39	H. de poisson.	Huile japonaise.	Vert intense.	Bleu très intense.
40	Huiles de foie.	— de foie de morue, médicinale	Vert très intense.	—
41		Huile de foie de morue, rance.	—	—
42		Huile de morue.	—	—
43		— de Norvège.	Vert intense.	Bleu intense.
44		— *Coast cod.*	—	—
45	Huiles de baleine.	— de phoque.	Vert très foncé.	Bleu très intense.
46		— *Right wale*, nº 1.	Vert foncé.	—
47		— — nº 2.	—	—
48	Huiles de baleine, cires liquides.	Spermaceti, nº 1.	Verte.	Bleu intense.
49		— nº 2.	Verdâtre.	Bleue.
50		— nº 3.	Verte.	—
51		— arctique nº 1	—	Bleu intense.
52		— — nº 2.	Verdâtre. Verdâtre.	Bleue. Bleu.
53		— — raffiné.	Jaune.	Bleuâtre.
54	Huiles d'animaux terrestres.	Huile de pieds de cheval.	Verte.	Bleu.
55		— — de mouton.	Jaune.	Faiblement bleue.
			—	—
56		— de pieds de bœuf.	—	—
			—	Bleuâtre.
57		— de suif nº 1.	Verte. Verte.	Bleue. Bleuâtre.
58		— de lard.	Jaune.	Bleuâtre.
59	Graisses animales.	Graisse de cheval.	Vert intense.	Bleu intense.
60		— de bœuf.	Jaune.	Très faiblement bleue.
			—	Bleuâtre.
61		Lard fraîchement rendu, non filtré.	Jaune.	Incolore.
62		Lard fraîchement rendu, filtré.	—	—
63		Lard conservé pendant six ans, légèrement rance.	Jaune.	Très faiblement bleue.
			—	Faiblement bleue.

nombre de mélanges de lard pur et fraîchement rendu, ne donnant pas de réaction avec l'acide phosphomolybdique, et d'huile de graines de coton donnant une réaction bleue distincte.

Voici les résultats obtenus :

MÉLANGES DE LARD ET D'HUILE DE GRAINES DE COTON

ESSAYÉS PAR L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE

Nos	LARD °/o	HUILE °/o	COLORATION de la couche acide	COLORATION après addition d'ammoniaque
1	100	»	Jaune.	Incolore.
2	95	5	—	—
3	90	10	—	Presque incolore.
4	85	15	—	Très faiblemennt bleue.
5	80	20	—	Faiblement bleue.
6	75	25	—	—
7	70	30	—	—
8	65	35	Légèrement verdâtre.	—
9	60	40	—	Bleuâtre.
10	50	50	Verdâtre.	—
11	45	55	—	—
12	40	60	—	—
13	35	65	—	—
14	30	70	Légèrement verte.	—
15	25	75	—	—
16	20	80	—	—
17	15	85	Verte.	Bleue.
18	10	90	—	—
19	5	95	—	—
20	0	100	—	—

Dans tous ces essais, j'ai constaté une augmentation graduelle de l'intensité de coloration, qui ne peut être exprimée dans un tableau, assez bien pour marquer les légers virements de nuances.

Le tableau ci-dessus (page 841, *Mélanges de lard et d'huile de graines de coton, essayés par l'acide phosphomolybdique*), montre qu'il ne faut se servir du procédé Welmans qu'avec beaucoup de circonspection. Dans la pratique, l'addition de 10 °/₀ d'huile de graines de coton échappera à l'analyse, si le produit adultéré était du lard fraîchement rendu. En effet, du lard pur additionné de 15 °/₀ d'huile de graines de coton a donné exactement la même réaction que le n° 63 dans le précédent tableau (lard conservé pendant 6 ans). Si, dans l'examen de ce dernier produit, on avait donné la prépondérance au procédé de Welmans, on aurait eu à le reconnaître comme un article falsifié de 15 à 20 °/₀ d'huile de graines de coton. D'autre part, comme toutes ses propriétés physiques auraient indiqué un lard normal, l'analyste aurait naturellement recherché la stéarine de bœuf, qui compense l'addition d'huile de graines de coton, et sous l'influence de cette idée préconçue, il aurait réussi à en trouver. Il aurait pu ainsi ajouter une nouvelle page au chapitre, déjà volumineux, des adultérations, en terminant par un panégyrique à l'ingéniosité du falsificateur qui est censé être de plusieurs années en avance du chimiste analytique.

Le fait que le lard rance exerce une action réductrice sur l'acide phosphomolybdique, vient confirmer l'assertion, récemment publiée par Hevan, que le lard exposé à l'action de l'air, donne une réaction avec l'azotate d'argent. Toutes les deux réactions montrent que des produits de nature aldéhydique se forment lorsque le lard devient rance.

La réaction de Welman ne peut par conséquent être admise que comme un essai préliminaire, dont les résultats peuvent dans quelques cas donner des indications précieuses sur la voie à suivre dans l'examen d'un produit donné, ou confirmer les résultats obtenus par d'autres méthodes. Ceci devient plus évident encore, si on jette un coup d'œil sur le tableau suivant qui mentionne quelques substances insaponifiables, que l'on rencontre souvent dans l'examen des graisses et des huiles.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE
SUR QUELQUES SUBSTANCES NON SAPONIFIABLES

Nos	SUBSTANCES	COLORATION de la couche acide	COLORATION après addition d'ammoniaque
1	Cholestérol.	Jaune.	Incolore.
2	Huile de résine	Vert très intense.	Bleu très intense.
3	— minérale russe.	Verte.	Bleue.
4	— écossaise n° 1.	Verdâtre.	—
5	— — n° 2.	Verte.	—
6	— — n° 3.	—	—
7	Kerosène américain.	Très légèrement verte.	Très faiblement bleue.
8	— russe.	Jaune.	—

Contributions à l'étude de la graisse de laine.

Par **M. W. Herbig.**

Dingler's polyt., *J.* 1894, vol. 292, pages 42 et 66 (Résumé).

La graisse de laine brute, que fournissent en grandes quantités les laveries de laine, se présente sous la forme d'une graisse brune foncée à odeur spéciale caractéristique, de consistance poisseuse. On sait qu'elle est obtenue en traitant la laine à l'eau, d'abord, pour éliminer le suint qui, d'après les recherches de Chevreul, de Vauquelin, d'Ulbricht, de Reich, de Hartmann et d'autres, est constitué principalement de savons potassiques des acides stéarique, oléique et, en petites quantités, de valérianate et d'acétate, et de chlorure de potassium, enfin, de sels ammoniacaux, phosphates et sulfates. Après le lavage à l'eau, on traite la laine par des lessives alcalines étendues, ou plus généralement par des bains de savon, qui dissolvent la graisse de laine proprement dite. Cette solution est, après clarification, décomposée par un acide, et le produit, qui est un mélange d'acides gras et de la véritable graisse de laine, est soumis à la pression à chaud.

Je n'ai pas voulu prendre un pareil produit comme base de mes recherches, parce que les acides gras du savon employé au lavage de la laine se retrouvent nécessairement avec les graisses et acides gras extraits, et que leur présence peut masquer les caractères spécifiques de la graisse de laine ; ces acides gras étrangers ne peuvent, d'ailleurs, que troubler les séparations des divers constituants de la substance analysée ; enfin, je tenais à opérer sur un produit d'origine certaine. Pour toutes ces raisons, j'ai préféré préparer moi-même les matériaux de cette étude en extrayant à l'éther la graisse des laines brutes de diverses provenances.

1° Laine de la Nouvelle-Zélande ;
2° Laine du continent australien ;
3° Laine de l'Amérique du Sud (Buenos-Ayres) ;
4° Laine de Russie.

A. — PRÉPARATION DE LA GRAISSE DE LAINE.

Dans un extracteur de grande dimension, on a traité à chaque fois 200 grammes de laine finement effilochée, par l'éther anhydre. Après 16 heures, on a filtré l'extrait éthéré, distillé le solvant, et versé la graisse fondue sur de larges assiettes plates, de manière à pouvoir chauffer le produit en couche très mince. On sait avec quelle ténacité les corps gras retiennent les solvants qui ont servi à les dissoudre. Quelques auteurs ont avancé même que les graisses forment avec l'éther des produits de condensation. Pour ne pas risquer une altération possible de cet ordre, il s'agissait d'éliminer jusqu'aux dernières traces du solvant. On y a réussi, en exposant la graisse de laine à une température d'environ 60° C. en couche très mince. On a chauffé les assiettes au bain-marie, jusqu'à ce qu'en les inclinant pour faire couler la graisse d'un bord à l'autre, on n'ait plus vu se former au sein de la graisse fondue la moindre bulle gazeuse.

Nous devons rappeler ici que, d'après Lewkowitch (1) les acides gras libres chauffés à 100° se transforment partiellement en anhydrides ou en lactones, hypothèse qui lui paraît expliquer pourquoi les acides gras chauffés, titrés à froid, emploient moins d'alcali que les mêmes acides saponifiés par la potasse alcoolique. Bien que ce fait bien établi indique sans doute une modification de l'acide gras, je ne crois pas cependant qu'on puisse l'interpréter par l'hypothèse que soutient Lewkowitch, qui aurait dû l'étayer en démontrant tout d'abord que ces acides gras contenaient des acides hydroxylés, dont la présence est indispensable pour la formation de lactones, démonstration qui n'offre aucune difficulté ; secondement, nous ne connaissons pas d'exemple d'une formation d'anhydride d'acide gras organique sous l'action de la chaleur seule (2).

B. — DESCRIPTION DES DIVERSES GRAISSES DE LAINE OBTENUES.

I. *Graisse provenant de la laine Néo-Zélandaise.*

La laine, d'où cette graisse a été extraite, offre un toucher très gras ; elle est agglomérée, par endroits, par des masses orangées ou noires qui, en apparence, contiennent la majeure partie de la substance grasse. Après extraction, la laine ne contient plus trace de corps gras.

La graisse fraîche est assez molle ; mais elle durcit avec le temps, si bien qu'après quelques mois à la température moyenne de 20°, elle a la consistance d'une cire. Fondue, elle apparaît colorée en rouge foncé, par transparence ; son odeur est plutôt aromatique et point désagréable ; elle n'a qu'à un faible degré l'odeur spécifique de la graisse de laine ; celle-ci ne se développe, que si l'on maintient pendant quelque temps le produit fondu à la chaleur, La couleur de la graisse concrète est d'un beau jaune brunâtre. De 2,000 grammes de laine, on a obtenu 340 grammes de graisse filtrée, soit 17 °/₀ du poids de la laine brute.

A la calcination, la graisse laisse 0 gr. 0408 de cendres pour 3 gr. 8397 de substance. En calculant ces cendres en oléate de potassium, on trouve que ce sel représente 4,9 °/₀ de la graisse.

II. — *Graisse de la laine d'Australie.*

Le signalement de la laine brute et celui de la graisse qu'on en extrait, sont analogues aux précédents. La couleur de la graisse solide est un peu plus foncée ; l'odeur est analogue, la consistance un peu moins ferme.

De 5,000 grammes de cette laine on a extrait 800 grammes = 16 °/₀ de graisse filtrée.

Les cendres correspondent à une teneur de 4,24 en savon potassique (oléate).

III. — *Graisse de la laine de Buenos-Ayres.*

La laine brute a le toucher moins gras que les précédentes. L'extrait éthéré offre une fluorescence vert jaunâtre marquée. 2 kil. 500 de cette laine ont donné 332 grammes = 13,2 °/₀ de graisse filtrée dont la teneur en cendres correspond à 9,25 °/₀ d'oléate de potassium. La consistance est assez ferme à 20° C. La couleur est plus claire que celle des graisses I et II ; elle est de nuance moins rouge, plutôt olivâtre Son odeur est analogue à celle des précédentes.

IV. — *Graisse de la laine de Russie.*

Laine à longues soies, à toucher assez sec, n'ayant pas les conglomérats jaunes signalés pour les laines américaines, mais bien des masses noires qui contiennent la majeure partie de

(1) *Chem. Centralblatt*, 1892, p. 652.
(2) Cette objection n'a pas grande valeur. Elle n'est d'ailleurs pas exacte, puisqu'on connaît nombre d'acides organiques que la chaleur seule transforme partiellement en anhydrides. (Note du traducteur).

la graisse. La proportion de celle-ci est assez faible, car de 3,000 grammes de laine, on n'a recueilli que 200 grammes, soit 6,6 °/₀ de graisse filtrée.

A la calcination, 6 gr. 996 de cette laine ont fourni 0 gr. 369 de carbonate de potassium, correspondant à 1 gr. 710, soit 24,4 °/₀ d'oléate de potassium. La graisse est peu consistante à 20° C. Sa couleur est d'un beau brun foncé.

On a dosé dans ces quatre sortes de graisse l'acide libre, et l'on a trouvé comme indices d'acidité :

pour la laine nº I........	14,21
— nº II	15,64
— nº III.......	13,20
— nº IV........	13,98

c'est-à-dire que la quantité d'acide libre qu'elles contiennent est à peu près la même pour toutes ces graisses.

C. — SAPONIFICATION DE LA GRAISSE DE LAINE.

On sait, par les recherches de plusieurs savants, que la graisse de laine est composée principalement d'éthers gras de la cholestérine. Schulze est arrivé à séparer cette graisse, au moyen de l'alcool, en deux fractions, dont l'une contient ses éthers à peu près purs, tandis que les graisses proprement dites s'amassent dans l'autre fraction. Si l'on se rappelle que d'après Berthelot, les éthers cholestériques des acides gras à poids moléculaires élevés sont très résistants à la saponification, on peut supposer qu'on peut, par saponification fractionnée, arriver à séparer également la graisse de laine en deux portions de composition très dissemblable. C'est ce que l'expérience a confirmé.

J'ai suivi pour cette saponification le procédé recommandé par plusieurs auteurs, qui consiste à opérer au réfrigérant à reflux avec une solution alcoolique d'alcali. Une ébullition à feu nu d'une heure, suffit pour amener la saponification à un point qu'une ébullition plus prolongée ne dépasse plus : ce point a été établi par un grand nombre d'essais comparatifs.

C'est ainsi que pour la graisse nº II on a obtenu :

	INDICES DE SAPONIFICATION	
	Au bain-marie.	A feu nu.
Après 15 minutes d'ébullition	72.83 à 87.59	99.1 à 99.65
— 30 — —	92.97 à 94.83	100.1 à 102.0
— 1 heure —	100.3 à 101.6	102.5 à 103.5
— 2 heures —	102.8 à 103.3	102.7 à 103.5

D'après les résultats de cet essai préalable, on s'est contenté, par la suite, de faire bouillir pendant une heure à feu direct.

On a saponifié à chaque fois de 1 à 2 grammes de graisse avec 25 c. c. d'une solution demi-normale de potasse alcoolique ; le produit a été passé avec de l'alcool neutre dans un verre à précipité, et titré avec de l'acide chlorhydrique demi-normal, avec 1 centimètre cube de solution alcoolique de phénolphtaléine au centième comme indicateur.

Le tableau suivant donne les indices de saponification obtenus avec chacune des graisses de laines examinées, par une ébullition de 1 et de 4 heures.

	DURÉE de la SAPONIFICATION	INDICE de SAPONIFICATION
I. — Graisse de laine Néo-Zélandaise..................	1 heure.	106 à 108.26
— —	4 heures.	106.3 à 108.8
II. — Laine du continent australien..................	1 heure.	102.54 à 103.55
— —	3 heures.	102.7 à 103.49
III. — Laine de Buenos-Ayres..........................	1 heure.	88 24 à 91.1
— —	4 heures.	90.3 à 92
IV. — Laine de Russie..................................	1 heure.	77.8 à 78.3
—	4 heures.	80 à 80.3

Une série parallèle d'expériences a eu pour objet de déterminer les indices de saponification sous pression. On a traité de 1 à 2 grammes de graisse par 25 c. c. de potasse alcoolique demi-normale = 8 gr. 8 d'hydrate KOH, soit, en admettant un indice maximum de saponification

de 112, environ 4 fois la quantité théorique d'alcali. D'un autre côté, on a traité de 1 à 2 grammes des mêmes graisses par 25 c. c. de potasse double-normale, c'est-à-dire par 16 fois au moins la dose théorique d'alcali. On a chauffé les deux séries au bain d'huile à 105-110° pendant 1 heure, 3 heures, et 10 heures. Titrage de retour comme ci dessus avec l'acide chlorhydrique demi-normal, et la phénolphtaléine comme indicateur.

Voici les résultats obtenus :

ORIGINE DE LA LAINE	CONCENTRATION	DURÉE de la SAPONIFICATION	INDICE de SAPONIFICATION
I. — Laine de la Nouvelle-Zélande	Potasse double normale sous pression	1 heure.	110.5 à 110.7
		3 heures.	110.9 à 111.5
		10 heures.	111.2 à 112.2
II. — Laine australienne	Potasse double normale sous pression	1 heure	112.7 à 113.3
		3 heures.	112.3 à 113.1
		10 heures.	112.4 à 112.7
	Potasse demi-normale sous pression	1 heure.	104.5 à 105.4
		3 heures.	104.7 à 105.6
		10 heures.	112.1 à 112.9
III. — Laine de Buenos-Ayres	Potasse double normale sous pression	1 heure.	98.7 à 99
		3 heures.	99 à 99.3
		10 heures.	98.4 à 99.2
	Potasse demi normale sous pression	1 heure.	95 à 95.1
		3 heures.	91.1 à 92.6
		10 heures.	94.8 à 95.4
IV. — Laine de Russie	Potasse double-normale sous pression	1 heure.	95.8 à 96.1
		3 heures.	96.2 à 96.8
		10 heures.	95.6 à 96
	Potasse demi-normale sous pression	1 heure.	80 à 80.7
		3 heures.	80 à 81.3
		10 heures.	84.9 à 85

Il est important, pour réussir la saponification sous pression, d'agiter souvent les tubes, durant le chauffage, sinon il reste des portions de graisse non saponifiée. L'opération se fait le plus commodément dans de petits autoclaves en cuivre. On peut d'ailleur l'éviter entièrement, et opérer à la pression ordinaire au réfrigérant à reflux, puisqu'il résulte de la comparaison des chiffres ci-dessus, qu'après 2 heures d'ébullition avec 4 fois la quantité théorique de potasse alcoolique, la saponification est arrivée à un terme fixe ; ce terme diffère, il est vrai, de celui auquel on aboutit par la saponification en vase clos ; mais les indices obtenus sous pression sont eux-mêmes assez différents d'une expérience à l'autre ; et il nous paraît préférable de donner comme indice de saponification des graisses de laine, le point obtenu par l'ébullition sous pression ordinaire. L'augmentation entre l'indice par ébullition et l'indice sous pression, correspond au dédoublement des éthers difficilement saponifiables.

L'auteur se propose d'exposer dans un prochain Mémoire, les résultats obtenus en appliquant simultanément la saponification à la pression ordinaire et la saponification en vase clos à d'autres substances difficilement saponifiables, comme les cires, graisses végétales et autres, pour lesquelles les différents auteurs qui les ont étudiées ont trouvé, suivant le moyen opératoire, des indices non concordants.

Essai et détermination de la valeur de la graisse de laine,

Par **M. E.-V. Cochenhausen.**

(*Dingler's polyt.*, *J.* 1894, p. 91.)

Les méthodes d'analyse des graisses ont aujourd'hui des bases scientifiques précises, et s'appliquent en principe à tous les corps gras, aux cires, en un mot à toutes les substances naturelles formées par l'union d'un acide gras avec un alcool mono ou polyatomique. Cependant, la marche générale de l'analyse doit être modifiée pour certains composés difficilement attaquables par les réactifs ; parmi ces composés, on peut ranger en première ligne la graisse de laine, substance qui attire de plus en plus l'attention des chimistes, en raison des grandes quantités qu'en produisent les laveries de laine, et des applications qu'elle peut trouver dans l'industrie. Jusqu'ici, ce produit de l'organisme animal n'a pas trouvé d'utilisation rationnelle ; sa composition même est loin d'être connue avec certitude, malgré les nombreux travaux dont elle a fait l'objet. Un récent travail de Herbig « Voir le Mémoire précédent » énumère les substances dont la présence a été réellement constatée ou seulement soupçonnée dans la graisse de laine. On admet que la graisse commerciale contient des acides gras libres, des

corps gras neutres saponifiables, et des composés, non saponifiables. Sous l'action des alcalis, les corps saponifiables se dédoublent en fixant de l'eau, en acides gras, les uns volatils, les autres fixes, et en alcools qui, étant insolubles dans l'eau, se retrouvent en fait avec les composés originaires non saponifiables, et sont désignés comme tels dans les résultats analytiques

On emploie la graisse de laine directement pour la fabrication des savons, ou bien on la sépare, en la saponifiant partiellement, en acides gras, et en corps neutres non saponifiables en alcools. Ces derniers forment environ 1/3 de la graisse de laine brute ; on ne leur a trouvé jusqu'ici d'autre emploi que la préparation des pommades, ou l'addition comme charges aux savons, caoutchoucs ou compositions lubrifiantes. Ils paraissent être pour l'acheteur un élément sans valeur, puisque le prix de vente de la graisse de laine est à peu près proportionnel à sa teneur en acides insaponifiables. Or, il n'était pas rare de trouver des différences notables entre les résultats analytiques obtenus avec une même graisse de laine par différents chimistes. Les recherches d'Herbig nous ont appris que la graisse de laine peut être toujours saponifiée à un point déterminé dans certaines conditions expérimentales D'après cet auteur, la graisse neutre de la graisse de laine se compose d'une fraction facilement saponifiable, qui peut être dédoublée par deux heures d'ébullition au réfrigérant à reflux avec de la potasse alcoolique demi normale, et d'une fraction difficilement saponifiable, qui ne se dédouble que sous l'action d'une lessive alcoolique 4 fois plus concentrée, et sous pression.

La concordance des résultats obtenus avec une même graisse de laine montre que le dédoublement de chacune de ces fractions est complet dans les conditions indiquées ; mais ces conditions doivent être strictement observées, puisqu'en s'en écartant, la saponification peut être incomplète pour l'une des fractions, ou porter sur les deux.

Comme cette circonstance avait échappé aux précédents observateurs, les analyses publiées jusqu'ici ne présentent aucune garantie d'exactitude.

La marche générale de l'analyse des graisses de laine a toujours été, à quelques insignifiantes modifications près, la suivante :

De l'indice d'acidité obtenu par titrage à la température ordinaire, on a déduit, en calcuculant à l'aide d'un poids moléculaire arbitraire, le plus souvent celui de l'acide oléique (282), la proportion d'acide libre ; ceci conduit pour la graisse de laine a un résultat tout à fait faux. Un autre échantillon de la graisse a été saponifié, dans des conditions également arbitraires ; le produit a été dissous dans l eau, et extrait au moyen d'un solvant neutre. De la liqueur aqueuse on a déplacé les acides libres et ceux provenant de la saponification que l'on a pesés. Enfin l'extrait éthéré ou benzénique a fourni par évaporation les corps non saponifiables. Bien souvent, on s'est contenté de peser l'une de ces quantités, et l'on a calculé l'autre par différence.

Ce procédé, excellent pour l'analyse de nombreux corps gras, est d'une application pénible à la graisse de laine ; lorsqu'on agite le produit de la saponification avec un solvant, il se forme le plus souvent des émulsions qui ne se résolvent qu'après plusieurs jours, et dans des conditions de température données. Il faut observer de plus que les sels alcalins de certains acides gras de la graisse de laine sont si peu solubles, qu'on est obligé d'opérer l'extraction à chaud. On obtient d'ailleurs des résultats différents, suivant la nature du solvant neutre employé.

Pour toutes ces raisons, il m'a semblé utile de fixer une marche analytique bien précise dont les résultats soient au moins comparables. J'ai fait à cet égard un grand nombre d'essais qu'il serait oiseux de décrire dans leur détail ; je ne mentionnerai que ceux qui pourraient fixer les idées sur la nécessité des précautions que je recommande.

Parmi tous les solvants, c'est l'éther de pétrole que j'ai appliqué avec le plus d'avantage à l'extraction des composés non saponifiables, ou des produits neutres de la saponification ; comme solvant pour les savons alcalins formés, j'ai trouvé avantage à me servir de l'alcool à 50 °/₀, comme le recommandent Kœnig et Spitz « *Chemische Centralblatt.* 1892, p. 652 ». En raison de la faible solubilité de certains de ces savons, il est nécessaire d'opérer à chaud.

La marche analytique que je vais décrire n'est pas nouvelle en principe, étant basée sur les recherches de Hubl, et sur celles postérieures de Bénédikt et Mangold et d'autres, notamment de Lewkowitch. Elle supprime les causes d'erreur dues à l'extraction, et les réduit à une quantité presque négligeable.

On determine l'indice d'acidité en titrant à froid une solution éthérée de graisse de laine « Rappelons que l'indice d'acidité est le poids de potasse KOH, nécessaire pour neutraliser l'acide libre contenu dans 1,000 parties en poids du corps gras », et on isole l'acide libre d'une quantité assez grande de subtance pour pouvoir en déterminer le poids moléculaire moyen, par l'indice d'acidité du mélange.

L'indice de saponification, c'est-à-dire la quantité de potasse nécessaire pour neutraliser les

acides libres et saponifier les éthers gras de 1,000 parties de la laine, est déterminé sur un autre petit échantillon. On saponifie ensuite un poids plus fort de la graisse, dans des conditions de température et d'alcalinité déterminées. Après neutralisation de l'excès d'alcali, et distillation de l'alcool, on acidule par l'acide sulfurique, et on distille les acides gras volatils que l'on titre dans le produit condensé. On pèse le résidu comprenant la totalité en acides gras, des alcools particuliers à la graisse de laine, et les composés non saponifiables. On détermine l'indice d'acidité de ce mélange que nous appellerons « indice d'acidité de la graisse dédoublée ». On en isole finalement les acides gras, dont on détermine encore l'indice d'acidité, c'est-à-dire le poids moléculaire moyen.

Pour ces titrages, on emploie de l'acide 1/5e ou 1/2 normal. Il est nécessaire à chaque fois de vérifier le titre de la soude alcoolique, après l'avoir fait bouillir au préalable au réfrigérant à reflux pendant 2 heures. L'alcool employé aux saponifications et titrages, est neutralisé par quelques gouttes de lessive de potasse. Il doit être neutre à la phénolphtaléine.

I. — *Substances étrangères et eau.*

Aux cours actuels de la graisse de laine, il est peu probable qu'on y ajoute des corps gras étrangers. Les principales impuretés qu'on y puisse rencontrer sont l'eau et les résidus insolubles provenant d'une mauvaise expression. On dose ces derniers, en dissolvant un poids donné de graisse dans l'éther, passant sur un petit filtre taré qu'on lave à l'éther, sèche à 100° et pèse. Ce genre de résidus insolubles se trouve assez rarement dans les graisses commerciales. Quant à l'eau, il est impossible de la doser directement; lorsqu'une graisse fond en un liquide limpide, elle contient cependant une petite proportion d'eau, que l'on ne peut éliminer qu'en chauffant longtemps à 100-110°. Dans ces conditions, les acides gras libres disparaissent en partie comme tels, c'est-à-dire qu'ils ne sont plus accusés par le titrage à froid.

C'est ainsi qu'une graisse contenant 18.89 °/₀ d'acide libre calculé en acide oléique, ne titre plus après 50 heures de chauffage à 100°C que 13.54 d'acide libre.

Il n'est pas impossible que cette modification se produise lentement à la température ordinaire, surtout à la lumière. Elle est due très probablement à des formations d'anhydrides des acides gras, comme le pensent Tatlock, Fabrion et Lewkowitch.

La proportion d'eau et de substances étrangères se calcule par différence, d'après l'analyse complète.

II. — *Détermination de l'indice d'acidité de la graisse de laine.*

Dans un matras taré de 150 à 200 cc on pèse de 2 à 3 grammes de graisse de laine, on dissout dans 50 à 100 cc. d'éther, suivant la coloration plus ou moins intense du produit, et titre à la potasse alcoolique au 1/5e normale, avec la phénolphtaléine comme indicateur. Le virage est facile à saisir, si la quantité du solvant est suffisante.

III. — *Séparation des acides gras libres.*

On fond au bain-marie environ 50 grammes de graisse de laine, on dissout dans 500 cc. d'éther et on ajoute de la potasse alcoolique double-normale jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On agite à deux reprises avec de l'alcool à 30 °/₀. La couche alcoolique se sépare assez vite et nettement de la couche éthérée; s'il se dépose des sels de potasse peu solubles à la zone de séparation des deux liqueurs, on les recueille sur filtre. Les liqueurs alcooliques réunies sont évaporées presque à sec au bain-marie; on reprend par 1 litre d'alcool à 50 °/₀, et agite la solution refroidie à 30°C environ avec 100 cc. d'éther de pétrole (bouillant entre 60 et 100°C). A la zone de séparation des deux liquides se dépose une nouvelle proportion de sels de potasse peu solubles, que l'on recueille comme les précédents. On agite encore quatre fois la liqueur, qui, si l'on maintient la température à 30°C, ne donne plus de dépôt insoluble, avec 100 cc. d'éther de pétrole à chaque extraction.

On agite les sels insolubles à la liqueur alcoolique et chauffe à l'ébullition; tout se dissout; on filtre chaud, on distille l'alcool au bain marie et traite par l'acide chlorhydrique. Les acides gras déplacés sont lavés à plusieurs eaux, séchés à l'air, et à la fin dans l'étuve à 100°C. On en obtient en moyenne de 8 à 10 grammes.

IV. — *Détermination du poids moléculaire moyen des acides gras.*

Nous avons rappelé plus haut que les acides de la graisse de laine maintenus à 100°, se transforment partiellement en composés qui ne s'unissent plus à la potasse, à froid. En conséquence, il est important de ne pas chauffer les acides isolés au delà d'une demi-heure. Encore n'obtient-on pas toujours, même avec cette précaution, des chiffres concordants. Les résultats sont bien meilleurs, lorsqu'on chauffe ces acides pendant 1 heure au réfrigérant à reflux avec un excès de potasse alcoolique que l'on titre ensuite.

Voici les chiffres obtenus dans une série d'expériences:

	TITRAGE A FROID avec potasse demi-normale.		TITRAGE APRÈS 1 HEURE D'ÉBULLITION avec un excès de potasse alcoolique.	
	INDICE D'ACIDITÉ.	POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN.	INDICE D'ACIDITÉ.	POIDS MOLÉCULAIRE MOYEN.
Acides séchés à la température ordinaire sur acide sulfurique	187.5	299		
Acides séchés à l'air	181 33	309	188.98	296
— et 1 heure à 100°	167.41	334	189.79	295
— 5 heures à 100°	164.22	341	190.20	294
— 10 —	160 82	348	190.33	294

Voici le mode opératoire que je recommande :

On pèse 2,5 à 3 grammes de graisse de laine dans un matras taré de 150 cc. environ, on saponifie avec 30 cc. de potasse alcoolique demi-normale pendant 1 heure à l'ébullition avec reflux. On passe le contenu du matras dans un verre à précipité, lave à l'alcool chaud on et titre aussitôt avec de l'acide chlorhydrique demi-normal. Si l'on travaille avec une liqueur assez chaude pour qu'il ne se dépose pas de savons de potasse, le virage est très facile à saisir.

V. — *Indice de saponification de la graisse de laine.*

Les recherches de Herbig (Mémoire précédent) nous ont appris que la graisse neutre de la laine se compose de parties aisément saponifiables, qui se dédoublent sous l'action de la potasse alcoolique demi-normale par 1 heure d'ébullition au réfrigérant à reflux, et de composés difficilement saponifiables qui ne se dédoublent que sous l'action d'une potasse 4 fois plus concentrée, double-normale, et sous pression à 100-110°.

Il paraît sans intérêt de connaître la limite de saponification par la potasse alcoolique concentrée sous pression, car sont là des conditions qui ne se trouvent jamais réalisées dans l'industrie. Le traitement actuel de la graisse de laine en grand fournit à côté des savons provenant des acides libres et des éthers facilement saponifiables, une partie non saponifiée qui contient à côté de corps réellement réfractaires à la saponification, les alcools provenant des éthers saponifiables, et les corps qui ne se dédoublent que par une action hydratante très énergique. L'analyse doit s'attacher à fournir en petit les indications utiles pour suivre la marche du traitement industriel, c'est-à-dire que la saponification par la potasse demi-normale offre seule un intérêt technique. Je procède à cet effet de la manière suivante :

Dans un matras de 150 cc. on fait bouillir avec reflux 2 grammes de graisse de laine avec 30 cc. de potasse alcoolique demi-normale. On agite le matras à la main de quart d'heure en quart d'heure. Au bout de 2 heures d'ébullition, on passe le contenu de l'appareil avec de l'alcool chaud dans un verre à précipité, on étend à 200-250 cc. avec de l'alcool et on titre, en maintenant la liqueur au bain-marie à une température voisine de l'ébullition, avec l'acide chlorhydrique demi-normal. Le virage de la phénolphtaléine est facile à saisir, lorsqu'on opère en liqueur diluée, comme l'a recommandé Herbig, et que l'on tient l'alcool assez chaud pour empêcher tout dépôt de sels potassiques peu solubles.

VI. — *Détermination des acides gras volatils et de la proportion totale des acides gras (moins les acides volatils), des alcools mis en liberté par la saponification, et des composés difficilement saponifiables.*

On emploie pour ces dosages, soit les liqueurs provenant de la détermination de l'indice de saponification, soit le produit d'une saponification spéciale sur 8 à 10 grammes, exactement pesés, de la graisse de laine.

La liqueur neutralisée est passée dans une capsule de porcelaine, débarrassée d'alcool au bain-marie, puis versée dans le matras à saponification ; on lave à l'eau bouillante, on ajoute 50 cc. d'acide sulfurique dilué, un fragment de ponce, et fait bouillir à flamme directe, en recueillant au réfrigérant environ 1 litre d'eau ; la distillation dure de 3 à 4 heures ; de temps à autre on remplace l'eau évaporée. Dans le liquide condensé, on titre les acides volatils avec la potasse décime. On calcule les résultats du dosage en acide caproïque, poids moléculaire 116. On trouve ainsi, en moyenne, de 1 à 2 °/₀ d'acides volatils.

Le contenu du ballon est versé à nouveau dans la capsule de porcelaine qui a servi à évaporer l'alcool. Le produit insoluble gras est lavé à l'eau chaude jusqu'à neutralité. Il représente un mélange d'acides gras, d'alcool et de corps difficilement saponifiables. On laisse

sécher à l'air, puis on le porte pendant 1 heure à l'étuve à 100°C sur un verre de montre. Le matras et la capsule de porcelaine sont lavés à l'éther de pétrole ; les eaux de lavage sont également battues avec ce liquide ; on réunit les différentes fractions de solvant, évapore à sec dans un becherglas taré, et ajoute le poids du résidu à la masse principale. On obtient ainsi la proportion des acides gras (acides volatils exclus) des alcools et des corps difficilement saponifiables.

VII. — *Indice d'acidité de la graisse de laine dédoublée.*

On opère sur le produit de l'opération VI comme on l'a fait avec la graisse initiale pour déterminer la proportion des acides libres.

VIII. — *Séparation des acides gras.*

Les solutions alcooliques ayant servi aux titrages du § VII sont réunies et débarrassées d'alcool au bain-marie. On reprend le résidu par l'alcool à 50 °/° chaud et extrait à l'éther de pétrole, comme on l'a indiqué pour isoler les acides gras libres.

IX. — *Détermination de l'indice d'acidité ou du poids moléculaire moyen des acides gras* (non compris les acides volatils.)

On traite les acides gras obtenus dans l'opération VIII comme il est expliqué au § IV. On trouve un poids moléculaire moyen de 320 à 330.

CALCUL DES RÉSULTATS DE L'ANALYSE.

Nous prendrons comme éléments du calcul de la composition d'une graisse de laine, les résultats fournis par l'analyse d'une même graisse, chacun d'eux étant la moyenne de plusieurs essais concordants.

Résultats analytiques :

Indice des acides libres de la graisse	49,47
Indice d'acidité des acides libres	192.
Poids moléculaire moyen des acides libres	292
Indice de saponification de la graisse	124.0
Quantité de potasse (KOH) neutralisée par les acides volatils de 1.000 parties de graisse	7g97
Totalité des acides gras (libres et libérables par la saponification — acides volatils non compris — et des alcools et les substances difficilement saponifiables	98.25 °/°
Indice d'acidité de la graisse saponifiée	114.6
Indice d'acidité de la totalité des acides gras — non compris les acides volatils	173.1
Poids moléculaire moyen des acides gras totaux — non compris les acides volatils	323

Les principes immédiats de la graisse de laine sont :

1° Acides gras libres pouvant provenir aussi bien du suint que des substances employées au lavage de la laine

2° Graisse neutre facilement saponifiable, se saponifiant dans les conditions expérimentales indiquées, et se dédoublant en acides volatils, non volatils, et alcools.

3° Graisse neutre difficilement saponifiable, résistant au dédoublement par la potasse alcoolique dans les conditions de l'analyse.

4° Alcools libres.

5° Eau émulsionnée par la cholestérine et les éthers cholestériques et corps étrangers.

Au moyen des résultats analytiques nous pouvons calculer :

1° La proportion des acides libres.

2° Celle des acides combinés *a* volatils, *b* non volatils.

3° Les alcools et les corps difficilement saponifiables.

4° L'eau.

Tout ce que nous savons d'ailleurs au sujet de ces divers constituants de la graisse de laine, c'est que les graisses neutres contiennent des éthers neutres de la cholestérine et de l'isocholestérine, alcools que l'on y trouve aussi à l'état libre, et qu'il n'y existe pas d'éthers glycériques. Aucun des acides n'a été identifié avec certitude. La faible solubilité de leurs sels potassiques dans l'alcool à 50 °/° et dans l'eau, fait supposer que ces acides ne sont pas ceux que l'on rencontre dans la plupart des autres graisses : stéarique, palmitique, oléique ; tout au plus ceux-ci pourraient-ils s'y trouver en petites quantités.

Calcul de la proportion d'acides libres.

On a trouvé : indice des acides libres de la graisse (2) 49.47

— Indice d'acidité des acides libres (4) 19.2

Comme 192 parties KOH neutralisent 1.000 parties de ces acides gras libres, 4.947 parties en neutralisent

$$\frac{1,000 \times 4.947}{192} = 25.77$$

a proportion des acides libres est de 25.77 °/°.

Acides gras volatils.

Le dosage direct des acides gras volatils par titrage du liquide distillé après déplacement par l'acide sulfurique des acides saponifiés, donne des résultats trop faibles. On peut en effet

pousser la distillation très loin, faire bouillir pendant plusieurs heures, sans arriver à un liquide de condensation neutre.

En titrant le liquide distillé provenant du traitement de 100 grammes de laine, on a employé 0 gr.797 de KOH à 1.65 °/₀ d'acide volatil calculé en acide caproïque.

Cependant, si l'on déduit les acides volatils de l'indice de saponification de la graisse de l'indice d'acidité de la graisse dédoublée et du poids corrigé des acides totaux, on remarque que la différence imputable aux acides volatils est égale à 1 gr. 06 de KOH, soit 2.20 °/₀ du poids de la graisse. C'est ce chiffre que nous admettrons comme plus probable.

Calcul des acides gras totaux (moins les acides volatils).

Nous avons, par exemple : indice d'acidité de la graisse dédoublée = 114.6. 99 parties de cette graisse dédoublée neutralisent 11,34 parties de KOH.

Indice d'acidité de la totalité des acides gras = 173.

Si 173.1 de KOH neutralisent 1000 d'acides gras, 11,34 correspondent à 65.51 °/₀ d'acides gras totaux.

Déduisant de ce total les acides libres, 25.77 °/₀, il vient pour les acides gras combinés, non volatils :

$$65.51 - 25.77 = 39.74\ \%$$

pour lesquels un calcul simple indique le poids moléculaire moyen de 348.

En résumé la graisse de laine analysée contient :

Acides gras libres		25.77 °/₀
— combinés.	a) volatils	2.20
— —	b) non volatils	39.74
Alcools et composés difficilement saponifiables		33.48
Eau et corps étranger		1.20
		102.39

L'excès indiqué par ce total sur 100 parties est dû à l'eau fixée durant la saponification des éthers gras.

On le voit, l'analyse complète d'une graisse de laine nécessite une série d'opérations délicates et longues, qu'il n'est sans doute pas nécessaire d'exécuter à propos des transactions ordinaires. Ce n'est qu'au cas où l'identité de deux produits, échantillon et partie livrée par exemple, donnerait lieu à contestation, qu'il serait utile de suivre point par point les prescriptions que nous venons de donner, pour trancher le différend. C'est à l'occasion d'une expertise de ce genre que nous avons exécuté ce travail, et que nous avons pu faire ressortir entre un échantillon et la livraison promise conforme les différences suivantes :

	ÉCHANTILLON	PARTIE LIVRÉE
Acides gras libres	22.40	18.18
Graisse neutre saponifiable	52.33	49.43
Partie non saponifiable	24.17	32.23
Cendres	0.04	0.03
Acide sulfurique	0.00	0.13
	98.94	100.00

Sur l'analyse commerciale du lard (1).

Par MM. H. Schweitzer et J. Lungwitz.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Juin 1894.)

Dans ces dernières années, l'art de raffiner les graisses et les huiles animales et végétales, et avec lui, l'art de « composer » le lard, c'est-à-dire de le falsifier, a fait des progrès très considérables. Quelques réactions chimiques et physiques, qui récemment encore étaient considérées comme pouvant prouver la présence ou l'absence d'adultérants, ont été reconnues dépourvues de toute valeur.

Nous savons que, à côté de quelques adultérants qui n'ont jamais atteint quelque importance au point de vue commercial, l'huile de graines de coton, la stéarine, la stéarine de lard, l'oléo-stéarine sont principalement employées pour falsifier le lard. Toutes ces substances sont actuellement raffinées avec soin et, étant plus pures, ne donnent plus les réactions qui, autrefois, étaient considérées comme caractéristiques.

Nous pouvons ajouter que le Dr A. Goske (2) a mentionné un lard composé d'oléo-stéa-

(1) Il s'agit ici évidemment de la « panne de porc » non fondue.
(2) *Chemiker Zeitung*, 1893, p. 879.

rine, d'huile de lard et de lard. Les mélanges qui peuvent passer pour du lard pur, montrant l'indice d'iode correct et exempts d'huiles végétales, sont les suivants :

	I	II
Oléo-stéarine........	25 %	35 %
Lard................	45	25
Huile de lard........	30	40

Le premier mélange donnerait, suivant Goske, un indice d'iode de 59,75, et le second, de 57.27. En raison du coût élevé de l'huile de lard, nous avons cru plus qu'improbable que des mélanges de cette nature pussent être produits commercialement. Pour confirmer notre opinion, nous avons demandé à plusieurs maisons de commerce la cote de l'oléo-stéarine, du lard, et de l'huile de lard. D'après les prix moyens du 20 février 1893, les matières premières nécessaires pour composer une livre des mélanges en question auraient coûté.

I. 13.1375 cents (0 fr. 66).
II. 13.125 cents (0 fr. 65).

Le prix du lard pur était, le même jour, de 13,125 cents (0 fr. 65).

Il en résulte que des mélanges comme ceux indiqués plus haut ne circuleront pas dans le commerce, et le chimiste appelé à déterminer la pureté d'un lard peut en toute sécurité ne pas rechercher ces adultérants. De plus, l'examen microscopique et le point de cristallisation dénoteraient immédiatement la présence de l'oléo-stéarine.

Ad. Jolles et Ed. Wild (1) ont, d'autre part, décélé la présence de l'huile de soleil dans un échantillon d'oléo-margarine. Ayant trouvé que l'huile de graines de coton est à peu près deux fois aussi chère que l'huile de soleil, ils pensent que les graisses comestibles peuvent avantageusement être falsifiées au moyen de cette dernière huile. L'huile de soleil est un liquide limpide, légèrement jaune, possédant une odeur agréable et une saveur douce. Si la différence entre les prix est aussi élevée que le rapportent Jolles et Wild, il est certain que le chimiste aura à constater la falsification du lard par l'huile de soleil au lieu de l'huile de graines de coton. Nous n'avons pu nous procurer, sur la place de New-York, un échantillon d'huile de soleil, ni la cote officielle de ce produit.

En passant en revue les différentes réactions et propriétés du lard et de ses adultérants, nous voyons, comme il a déjà été constaté par différents observateurs, que la densité, le point de fusion, l'équivalent de saponification, la détermination des acides volatils, libres et fixes, et la détermination de l'indice de réfraction ne sont presque d'aucune utilité dans la détermination de la pureté du lard, étant donné que des mélanges artificiels peuvent être préparés, qui donnent à peu près les mêmes nombres pour toutes ces constantes, que le lard lui-même.

Même quand il s'agit de confirmer définitivement les résultats obtenus par des réactions plus décisives, les essais qui viennent d'être énumérés — abstraction faite de quelques cas de recherches purement scientifiques — ne peuvent rendre service, et l'analyste peut en toute sécurité se dispenser de les pratiquer.

D'autres réactions — comme celles de l'azotate d'argent, d'après Becchi et Becchi-Kehner, et du chlorure d'or, d'après Labiche et Kirschsohn — considérées pendant un certain temps comme ayant une haute importance pour l'analyse du lard, ont peu à peu perdu leur valeur décisive.

Meisse et Wimmer (1) ont trouvé des échantillons d'huile de graines de coton et de lard falsifié qui se comportaient exactement comme le lard pur, étant soumis à ces essais. L'observation faite antérieurement par Dietrich (2) se trouve ainsi confirmée.

L'essai au chlorure de soufre, d'après Warren (3), est, suivant de récentes recherches, dépourvu de toute valeur pour l'analyse du lard, les observations faites par ce chimiste n'étant pas tout à fait correctes (4).

De toutes les méthodes d'essai connues, il nous reste donc l'indice d'iode, la réaction colorée par l'acide sulfurique et l'acide azotique, l'essai à l'azotate d'argent d'après Becchi-Milliau, l'élévation de température par l'acide sulfurique, l'examen microscopique et le point de cristallisation.

Nous avons, de plus, étudié l'essai à l'acide phosphomolybdique (5), la nouvelle méthode de Gautter (6) basée sur la coloration de l'acide sulfurique et une nouvelle modification de l'essai à l'azotate d'argent (7).

L'étude très approfondie de toutes ces méthodes nous a amenés à la conclusion que, pour déterminer la pureté du lard, les essais suivants, pris en groupe, donnent des résultats sûrs et décisifs :

I. — Essai à l'acide phosphomolybdique.

II. — Essai à l'azotate d'argent, d'après Milliau.

(1) *Zeitschr. f. angew. Chem.;* 1891, p. 518.
(2) *Chem.-Zeitung*, 1891. p. 147. (3) *Chem. News*, 1888, p. 113. (4) *Muspratt*; t. III, p. 316.
(5) *Pharm. Zeit.*, 1891, p. 798; *Zeitschr. f. ang. Chem.* 1892, p. 99.
(6) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XXXII, p. 305. (7) *Analyst*, 1893, p. 221 ; *Chem. Zeit.*, 1893, 251.

III. — Indice d'iode.
IV. — Elévation de température par l'acide sulfurique.
V. — Point de cristallisation.
VI. — Aspect microscopique.

Essai a l'acide phosphomolybdique et a l'azotate d'argent.

Les deux réactions sont employées pour la recherche de l'huile de graines de coton et de la stéarine de l'huile de coton. La première est opérée comme il suit :

Vingt-cinq gouttes du lard fondu sont dissoutes, dans un tube à essai, dans 5 cc. de chloroforme, et additionnées de 2 cc. d'une solution (à 10 °/₀) d'acide phosphomolybdique. Le tube est vigoureusement agité et, par le repos, le liquide se partage en deux couches. La couche inférieure est incolore, tandis que la couche supérieure prend une vive coloration verte, si le lard essayé contient des huiles végétales. Par l'addition d'ammoniaque, la solution verte prend une coloration bleue.

Si le lard est absolument pur, la couche supérieure conserve la coloration jaune de l'acide phosphomolybdique, et se décolore par l'addition d'ammoniaque.

Toutes les huiles végétales que nous avons eu l'occasion d'essayer par ce réactif ont donné une réaction décisive. Un échantillon d'huile de graines de coton que nous avons raffiné, *sans chauffer*, par des agents chimiques, et qui ne donnait ni la réaction de Becchi, ni celle de Labiche et Kirschsohn, a donné une coloration bleue parfaitement reconnaissable (1).

Suivant Welmans, qui a découvert cette réaction, les huiles minérales ne donnent rien avec l'acide phosphomolybdique, et parmi les graisses d'origine animale, seules les huiles de foie de morue agissent comme les huiles végétales. Avec quelque habitude, il est facile de déceler la présence d'environ 10 °/₀ d'huile de graines de coton dans un lard composé. Mais pour déceler la présence de plus petites quantités de cette huile, il n'y a que l'essai à l'azotate d'argent, d'après Milliau, qui, à notre connaissance, ne manque jamais de donner de bons résultats. La méthode de Milliau a été décrite tout au long dans le *Journal of the American Chemical Society* (t. XV, p. 164) et le *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1893, p. 116. En suivant strictement les indications de Milliau, on arrive à décéler jusqu'à 1 °/₀ d'huile de graine de coton dans le lard.

Aucun autre essai ne mérite autant de confiance, et ne donne de résultats aussi nets que celui-ci. Dans les cas douteux, le chimiste ferait toujours bien d'avoir recours à cet essai.

Indice d'iode.

L'indice d'iode peut rendre service aussi bien dans la recherche de l'huile de graines de coton que dans celle de l'oléo-stéarine dans le lard. Pris séparément, l'indice d'iode n'a aucune signification, étant donné que des mélanges artificiels peuvent donner le même indice d'iode que le lard pur, et que l'indice d'iode des produits incontestablement purs varie dans des limites assez larges. Wiley (2) a examiné des lards purs dont les indices d'iode variaient de 57,34 à 87,03 ; Amthor et Zinck (3) ont trouvé des indices d'iode variant de 49,2 à 52,90, et Neufeld (4), de 46 à 61. Ce dernier donne comme indice maximum pour le lard pur le nombre 61, ce qui est tout à fait erroné. Malgré tous ces écarts, l'indice d'iode fournit un moyen assez satisfaisant pour corroborer les résultats obtenus par les essais indiqués plus haut. Bien que, dans ces dernières années, différents chimistes aient apporté quelques modifications à la méthode primitive de Hübl pour la détermination de la quantité d'iode absorbée par les acides gras de la série de l'oléine, nous avons decidé, à la suite de nombreuses expériences, de n'adopter aucune de ces modifications. Nous continuons d'opérer cet essai comme il a été décrit dans la publication de Wiley et dans le livre de R. Benedikt : *Die Analyse der Fetette und Wachsarten.*

Nous pesons 0 gr. 3 de lard que nous introduisons dans un flacon de 500 cc. de capacité, bouché à l'émeri, nous faisons dissoudre dans 10 cc. de chloroforme et nous ajoutons 25 cc. de la solution d'iode. Hübl (5) dit que la réaction est terminée au bout de une heure et demie à deux heures, mais il importe peu que le titrage final soit fait au bout de cinq heures ou de quarante-huit heures.

Très souvent nous avons été appelé à faire l'examen des huiles et des graisses en très peu de temps, et nous avons été forcé de chercher une méthode permettant de déterminer l'indice d'iode en moins de cinq heures. Bien que Benedikt affirme que l'iode, qui agit très lentement sur les graisses à la température ordinaire, agit d'une façon très irrégulière aux températures élevées, et provoque des réactions plus compliquées, nous avons cru pouvoir chauffer les liquides dans lesquels s'opérait l'absorption de l'iode.

---

(1) Malheureusement, l'essai à l'acide phosphmolybdique n'est pas aussi sûr que le semblent croire les auteurs. Voir à ce sujet le Mémoire du Dr Lewkovitch, p. 881 de la présente livraison. (*Note du Traducteur.*)
(2) *Bulletin B., U. S. Dep. of Agric.* (3) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XXXI, p. 534.
(4) *Archiv. für Hygiene*, t. XVII, p. 452. (5) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CCLIII, p. 281.

Nous avons institué un grand nombre d'expériences, en variant la durée et la température de la réaction. Dans les tableaux qui suivent, nous ne donnons que les nombres qui nous paraissent nécessaires pour justifier les modifications que nous avons apportées à la détermination de l'indice d'iode.

Nos essais ont porté sur de l'huile de graines de coton, de l'oléo-stéarine, du lard pur et du lard composé. Dans chaque cas, un essai à blanc a été fait avec 10 c. c. de chloroforme et 25 c. c. de la solution d'iode, qui ont été titrés après avoir été exposés à la même température, et pendant le même espace de temps que l'essai principal. Les titrages de ces essais à blanc ont toujours donné les mêmes nombres que le titrage direct de la solution d'iode employée. Il en résulte que, dans les conditions de nos expériences, la chaleur ne semble pas exercer d'influence sur l'action entre le chloroforme et la solution d'iode.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

	TEMPÉRATURE ordinaire	TEMPÉRATURE DE 50° C.			
	Après 14 heures	Après 5 minutes	Après 10 minutes	Aprés 15 minutes	Après 20 minutes
Huile de graines de coton	108.4	107.2	107.6	107.7	108.8
Oléo-stéarine...	28.0	28.8	26.4	27 0	28.4
Lard pur.........................	67.3	65.2	65.9	66.5	67.7
Lard composé	59.9	58.0	59.0	59.7	60.6

Ces expériences montrent que l'indice d'iode obtenu après 20 minutes d'échauffement à 50° c. est un peu trop élevé. Nous avons donc répété les mêmes expériences à 40° C. Les résultats obtenus ont été tout aussi réguliers que les précédents, mais 20 minutes d'échauffement à 40° c. ont donné un résultat un peu au-dessous de la vérité. Finalement, nous avons chauffé à 40° c. et obtenu des résultats très constants et satisfaisants en chauffant pendant 25 minutes. Le tableau suivant montre la régularité des résultats :

I

	Solution d'hyposulfite employée dans le titrage.
25 cc. d'une vieille solution d'iode, à froid..	2cm274
25 cc. — — + 5 cc. de chloroforme, à froid	2 74
25 cc. — — + 5 cc. — à 45°, pendant 5 minutes..	2 74
25 cc. — — + 5 cc. — à 45°, — 10 — ..	2 74
25 cc. — — + 5 cc. — à 45°, — 25 — ..	2 74
25 cc. — — + 5 cc. — à 45°, — 40 — ..	2 715

II. — Lard.

	Indice d'iode.
(*a*) 45° C. pendant 25 minutes	62.5
(*b*) — —	62.5
(*c*) — —	62.4
(*d*) A la température ordinaire, pendant 14 heures......	62.4

III. — Huile de graines de coton.

	Indice d'iode.
(*a*) A 45° C. pendant 25 minutes........................	107.6
(*b*) — —	107.5
(*c*) — —	107.3
(*d*) A la température ordinaire, pendant 14 heures	107.6

Ces expériences ayant démontré que les liquides pouvaient être chauffés sans aucun inconvénient, nous effectuons la détermination de l'indice d'iode, en chauffant l'essai dans un flacon bien bouché, de 500 c. c. de capacité, pendant 25 minutes à 45° c. et titrant le liquide refroidi. Nous avons employé cette méthode pour l'essai du lard, du suif, de l'huile de graines de coton et de l'huile d'olive.

IV. — Elévation de température par l'acide sulfurique.

Cet essai a également pour but la recherche de l'huile de graines de coton et de l'oléo-stéarine. Nous l'opérons de la même manière et dans le même appareil que Wiley. Cet appareil pourrait être un peu amélioré en munissant d'un thermomètre l'entonnoir à robinet contenant l'acide. Il importe surtout de faire attention à la concentration de l'acide employé pour la détermination. Les résultats les plus réguliers s'obtiennent avec le monohydrate contenant 100 °/₀ de H^2SO^4. Celui-ci s'obtient facilement en ajoutant la quantité nécessaire d'acide

sulfurique fumant à l'acide du commerce marquant 66° Baumé. Les acides moins concentrés donnent des résultats trop faibles, ce qui peut conduire à des erreurs sérieuses.

Les constantes pour le lard pur, etc., doivent être déterminées pour chaque appareil, vu que l'élévation de température dépend beaucoup des constantes physiques de l'appareil employé. L'appareil de Ferdinand Jean est beaucoup plus compliqué que celui de Wiley, sans offrir d'avantages appréciables.

V. — Point de cristallisation.

La détermination du point de cristallisation a une grande importance pour l'essai de la pureté du lard. On l'opère comme il suit :

Un tube à essai de 12 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre, est rempli aux deux tiers de l'échantillon à examiner. On chauffe avec précaution le tube jusqu'à ce que les deux-tiers de la graisse entrent en fusion. On liquéfie le reste en agitant la masse au moyen du thermomètre inséré dans le bouchon qui ferme le tube. La boule du thermomètre doit se trouver à un demi-pouce du fond du tube, et sa tige doit traverser l'axe de la graisse fondue. Le tube à essai avec son contenu est fixé au moyen d'un bouchon dans un flacon spacieux, de façon à être protégé contre les courants d'air extérieur. La température de la graisse fondue commence à descendre graduellement jusqu'à un certain point, où elle se relève pendant un certain temps pour redescendre ensuite. On note la température la plus basse avant le moment où le mercure commence à monter, et le point le plus élevé qu'il atteint avant de redescendre. Pendant toute la durée de l'opération, l'appareil doit être maintenu dans l'immobilité la plus complète.

Nous avons trouvé que les résultats obtenus sont plus constants, et les différences entre le lard pur et les mélanges sont plus marquées, lorsque le thermomètre n'est pas retourné dans la masse au moment où la température la plus basse est atteinte, et où les premiers cristaux font apparition.

Les observations faites sur la marche de la cristallisation ont une grande importance. Dans le cas du lard pur, la température baisse rapidement pour atteindre le point le plus bas, qui est généralement situé au-dessous de 28° c., la plupart du temps, entre 24.5 et 26.5°. Après être restée constante pendant un certain temps, la température monte de 1° C. Dans le cas de lard additionné d'oléo-stéarine, le mercure descend rapidement, mais seulement jusqu'à 31° C. et s'élève ensuite d'au moins 1°5 à 2°. Si on a affaire à des lards additionnés d'huile de graines de coton et d'oléo-stéarine, la température baisse très lentement jusqu'à ce qu'elle se maintienne constante entre 24° et 31° c. et ne se relève pas dans la plupart des cas.

Il est bon de noter la température toutes les minutes pour se rendre compte de la rapidité de la baisse de température, et de l'espace de temps durant lequel la température est restée constante et s'est relevée.

VI. — Examen microscopique.

Les cristaux de lard pur diffèrent beaucoup, comme aspect, des cristaux d'oléo-stéarine et, avec un peu d'habitude, il est facile de déceler la présence de 5 °/₀ de suif par l'examen microscopique. Pour obtenir des cristaux qui se prêtent à cet essai, nous faisons dissoudre, dans un tube à essai, 25 gouttes de la graisse dans 10 centimètres cubes d'éther, et abandonnons le tube à lui-même dans un endroit frais pendant 6 heures environ. Dès qu'il s'est formé des cristaux au fond du tube, la liqueur-mère est enlevée, et les cristaux sont additionnés d'huile de graines de coton. Les cristaux immergés dans l'huile sont retirés au moyen d'un tube de verre, placés sur un porte-objet, couverts d'un couvre-objet, et examinés à un grossissement de 300.

Quant à l'aspect et aux particularités de ces cristaux, nous renvoyons le lecteur à la description et aux dessins contenus dans le travail cité plus haut de Wiley.

Après avoir décrit les six essais que nous employons pour déterminer la pureté du lard, nous allons terminer par indiquer la marche à suivre dans l'analyse commerciale du lard. On commence par l'essai à l'acide phosphomolybdique. Si le résultat est négatif, on passe à l'essai par l'azotate d'argent, d'après Milliau. Si le résultat est positif, la présence d'huile de graine de coton est incontestablement établie. On détermine ensuite le point de cristallisation. Si la température la plus basse est inférieure à 28° c. et s'il s'est produit une élévation de température, on peut se dispenser d'examiner l'échantillon au microscope. On détermine finalement l'indice d'iode et l'élévation de température par l'acide sulfurique. Si le point de cristallisation donne un résultat satisfaisant, on peut, en suivant la modification que nous avons apportée à la détermination de l'indice d'iode, terminer l'examen d'un lard en 1 heure et demie environ.

CHAUX — CIMENTS — MORTIERS

Sur l'essai des ciments hydrauliques.

Par MM. **W.-Harry Stanger** et **Bertram Blount.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mai 1894.)

Depuis un certain nombre d'années, on attache une importance de plus en plus grande à l'essai et au contrôle des matériaux hydrauliques employés dans la construction, et particulièrement des ciments de Portland. Cette défiance très naturelle est d'ailleurs parfaitement justifiée par les accidents trop nombreux survenus en ces dernières années dans d'importants travaux de maçonnerie. Les erreurs, involontaires ou calculées, des producteurs de ciment, ont eu pour conséquence de mettre les ingénieurs en garde contre les produits que leur livre l'industrie, et qui arrivaient autrefois sur le chantier sans avoir passé par le laboratoire.

Des recherches techniques très suivies, ainsi que la comparaison des résultats fournis par le laboratoire d'analyse avec ceux que l'on observe dans les travaux achevés ou en cours d'exécution, ont permis d'améliorer les méthodes d'essai, et d'assurer la justesse des conclusions que l'on peut tirer de ces essais.

Les méthodes générales d'essai des ciments sont trop connues pour qu'il soit besoin d'en donner ici une description complète. Toutefois, parmi les innombrables méthodes journellement décrites dans les ouvrages techniques, aussi bien que dans les publications scientifiques, il peut être intéressant de relever celles dont l'importance et l'application sont suffisantes pour qu'on puisse les indiquer comme méthodes types de la pratique actuelle.

Dans cet exposé, nous examinerons successivement les différents genres d'essais auxquels sont soumis les ciments hydrauliques.

Finesse. — La seule méthode qui permette de déterminer la finesse d'un ciment, consiste à le tamiser. Depuis quelques années seulement, on a reconnu que les parties les plus grossières d'un ciment sont, ou bien totalement inertes, ou bien d'une prise difficile. Cette remarque s'applique d'une façon certaine aux grains qui ne traversent pas le tamis N° 76 (76 mailles au pouce courant, soit 900 mailles au centimètre carré), et probablement à une partie de ceux qui traversent ce même tamis.

L'inertie des gros grains ne provient pas d'une différence de composition chimique entre ces grains et le reste du ciment, mais du fait que la surface d'action est relativement plus faible pour un gros grain que pour un petit, et que l'action de l'eau se trouve ainsi diminuée dans l'opération de la *prise*. Il résulte de ces remarques, que l'on exige aujourd'hui pour les ciments une finesse beaucoup plus grande qu'autrefois. Les fabricants ont dû perfectionner leurs moyens de broyage, et tamiser leurs ciments avant de les livrer à la consommation. Il y a encore peu d'années, un résidu de 10 °/₀ au tamis N° 50 (400 mailles au centimètre carré), était considéré comme indiquant un ciment très fin ; à l'heure actuelle, un ciment qui donne 10 °/₀ de résidu au tamis N° 76 (900 mailles au centimètre carré), est considéré comme très ordinaire, et l'on exige souvent une finesse encore plus grande.

Dans la plupart des marchés, on spécifie le maximum de résidu que doit laisser le ciment sur un tamis de finesse donnée. Ce genre de contrat est commode, mais il présente certains désavantages. Un des principaux est le suivant : Une forte proportion du ciment peut être formée de particules suffisamment petites pour passer à travers les mailles du tamis, mais cependant trop grossières encore pour donner un produit de qualité supérieure. Pour obvier à cet inconvénient, il est nécessaire de spécifier dans le marché, que non seulement le ciment ne doit pas contenir plus d'une certaine proportion de matières grossières, mais encore qu'il ne doit pas contenir moins d'une certaine proportion de matières très fines, et cette proportion de matières fines sera déterminée au tamis N° 160 (4000 mailles au centimètre carré). Lorsque cette clause sera devenue d'un usage général, il sera temps d'étudier si la détermination du degré de finesse ne peut pas être avantageusement poussée plus loin et avec plus d'exactitude. Dans certains cas spéciaux, où il était désirable de fractionner encore la partie fine déjà isolée par tamisage, nous avons imaginé d'agiter la substance avec un liquide n'ayant sur elle aucune action chimique — l'huile de terpène par exemple — puis de décanter le liquide par portions. Bien entendu, l'huile doit être rigoureusement exempte d'eau, ce dont on s'assure en la distillant, et en la séchant sur de la chaux vive. Ce procédé permet de déterminer grossièrement la proportion de « fine fleur » que contient un ciment. Si son emploi devait se généraliser, il serait indispensable de le soumettre à des règles fixes qui permettraient d'obtenir des résultats comparables. Pour le moment, cet essai n'a qu'un caractère approximatif, bien que son utilité semble déjà parfaitement évidente.

Revenant à la méthode ordinaire que nous avons décrite, nous appelons l'attention sur les points suivants.

D'abord, les erreurs très fréquentes dans la fabrication ou la marque des tamis. Il est toujours prudent de vérifier le numéro, en comptant le nombre de fils, et en se servant au besoin d'une loupe. De plus, le diamètre du fil doit être unique pour tous les tamis de même numéro, sans quoi, deux tamis possédant un nombre égal de mailles au centimètre carré donneront des résultats totalement différents. La troisième remarque s'applique a la façon d'établir les résultats du tamisage. En général, il vaut mieux peser la partie restant sur le tamis, que celle qui passe au travers, car, pour cette dernière portion, les pertes sont inévitables, en raison de la finesse de la poudre. Cette remarque s'applique encore bien mieux lorsqu'il s'agit de déterminer la fine fleur par tamisage au N° 160.

Poids spécifique et poids par unité de mesure. — Ces deux propriétés du ciment, bien qu'absolument distinctes, sont souvent confondues. La pratique qui consiste à déterminer le poids du ciment par pied cube, ou plus communément par boisseau, s'explique aisément ; elle peut d'ailleurs avoir son utilité, puisque ce mode de mesure est employé pour tous les autres matériaux de construction, depuis le cuivre jusqu'à l'asphalte. On a remarqué que l'unité de volume apparent d'un ciment variait de poids suivant la qualité du produit : de là, les tentatives faites pour déterminer *a priori* la qualité d'un ciment d'après son poids sous l'unité de volume, et la règle établie, suivant laquelle le boisseau de ciment de Portland doit peser un nombre déterminé de livres. Tant que les ciments ont tous été livrés au même degré de finesse, ce système a pu produire tout son effet utile. Aujourd'hui, il n'en est plus ainsi. Le poids de 115 à 120 livres, exigible pour le boisseau de ciment, ne peut plus être atteint avec les produits fins que l'industrie réclame. En somme, le poids du boisseau de ciment dépend, toutes choses égales d'ailleurs, du degré de finesse auquel il a été amené. Il serait donc nécessaire d'établir une échelle mobile permettant de déterminer le poids que l'on peut exiger d'un ciment de finesse donnée : mais l'inconvénient de ce système serait de substituer à une opération simple et suffisamment exacte, un essai compliqué et moins précis encore. Heureusement, toute difficulté disparaît, lorsqu'au lieu de prendre le poids du boisseau de ciment, on détermine simplement sa densité. On réserve la première de ces méthodes, lorsqu'on désire faire sur place un grand nombre d'essais rapides. Quant à la seconde, on ne peut l'appliquer qu'au laboratoire, où elle doit toujours accompagner l'analyse et la détermination de la résistance du ciment.

Le poids moyen du ciment de Portland fraîchement préparé et broyé assez fin (donnant par exemple 10 % de résidu au tamis N° 76) varie entre 108 et 110 livres par boisseau. La densité de ce ciment est à peu près 3,15, tandis que la densité apparente, calculée d'après le volume et le poids du boisseau, n'est que 1,37. La différence est suffisamment considérable pour que l'on puisse altérer sans difficulté le poids du boisseau de ciment en le comprimant plus ou moins. La détermination de la densité vraie n'est d'ailleurs pas exempte de causes d'erreurs, surtout lorsqu'elle est confiée — comme elle l'est en général — à des personnes inhabiles n'ayant à leur disposition que des appareils grossiers.

L'eau ayant nécessairement une action sur les ciments hydrauliques, on ne peut employer ce liquide pour la mesure de la densité. On a recours, pour cet usage, à des liquides mobiles et peu volatils, tels que le pétrole ou l'huile de terpène. Quoiqu'il en soit, il est indispensable de n'employer que des produits rigoureusement secs. L'absence de trouble dans le liquide n'est pas suffisante pour indiquer l'absence d'eau. Comme déshydratant, on emploie la chaux vive (de préférence une chaux grasse) ou tout autre agent de déshydratation n'ayant pas d'action sur le liquide lui-même.

La méthode densimétrique ordinaire, ou *méthode du flacon*, donne des résultats aussi exacts qu'on peut le désirer ; mais elle nécessite la connaissance de la densité du liquide employé. On détermine quelquefois cette valeur, en prélevant un échantillon sur une grande quantité de liquide que l'on met en réserve pour être utilisée au fur et à mesure des besoins du laboratoire ; mais ce mode d'opérer est peu recommandable, car la densité du liquide peut subir de petites variations avec le temps ; c'est, en particulier, le cas de l'huile de terpène, dont la densité augmente par suite d'une résinification partielle. Pour tous ces motifs, on préfère substituer à la methode du flacon celle du voluménomètre. On sait que cet appareil est basé sur la lecture directe du volume d'air déplacé par un corps solide. Le plus simple de tous les voluménomètres de ce genre est celui de Schumann. Il consiste en une fiole surmontée d'un tube de verre gradué. On remplit l'appareil jusqu'au zéro avec de l'huile de terpène ou du pétrole, puis on introduit un poids connu de ciment (50 ou 100 grammes) au moyen d'un entonnoir dont la douille pénètre jusqu'à la partie inférieure du tube gradué. Le liquide déplacé par le ciment s'élève dans le tube, sur lequel il suffit de lire le volume. Dans ce mode d'opérer, le poids de l'échantillon est connu, et c'est la variation de volume que l'on mesure.

Un second instrument, basé sur le même principe, mais à quelques égards préférable, est formé de deux ampoules en verre disposées verticalement l'une au-dessus de l'autre, et communiquant entre elles. Le volume de l'ampoule supérieure est connu (1.000 grains, par exemple entre deux traits de repère). On commence par remplir de pétrole l'ampoule inférieure jusqu'au

trait de repère situé sur la partie étranglée de l'appareil, et on fait une première pesée. On introduit alors du ciment, jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le trait supérieur, et on pèse de nouveau. Dans ce cas, c'est le volume qui est connu et le poids variable.

Enfin, dans une modification de l'appareil de Schumann, le réservoir porte une tubulure munie d'un thermomètre.

Le voluménomètre de Schumann, sous ses deux formes, présente un inconvénient grave : l'échantillon doit être introduit après le liquide par un tube assez long, en sorte que le ciment a tendance à s'attacher après les parois, et à former bouchon à la surface du liquide. Cet inconvénient ne peut être évité en augmentant le diamètre du tube, car alors la lecture du volume ne présente plus aucune exactitude. Si, au contraire, on diminue le diamètre du tube gradué, l'introduction du ciment devient tout à fait impossible. L'appareil à double ampoule que nous avons décrit précédemment, est d'un emploi beaucoup plus pratique, mais il nécessite deux pesées au lieu d'une.

Pour les essais rapides, nous avons imaginé un appareil très simple permettant d'éviter toute cause d'erreur appréciable. Il se compose d'une carafe à base très large permettant d'assurer une stabilité parfaite ; le col de l'appareil porte une graduation en centimètres cubes. Le trait inférieur de cette graduation ne porte pas zéro, mais 14 cc., et la capacité de la fiole jusqu'à ce trait est de 64 cc. On commence par faire couler dans l'appareil 50 cc. d'huile de terpène au moyen d'une pipette, en ayant soin de ne pas en laisser couler le long du col gradué. On introduit alors dans le flacon 50 grammes de ciment au moyen d'un entonnoir. La faible longueur du col rend cette opération très facile. On pourrait également placer un poids connu de ciment dans la fiole, et verser ensuite les 50 cc. de liquide. A première vue, cette méthode semble même bien préférable à la précédente, mais le déplacement complet de l'air inclus dans le ciment en poudre est beaucoup moins facile, que lorsqu'on laisse descendre la substance par son propre poids jusqu'au fond du vase. Les 14 premiers centimètres cubes représentent une partie du déplacement opéré par l'échantillon de ciment dans la partie large de la fiole qui, comme nous l'avons vu, a une capacité de 64 cc. ; le reste du déplacement est indiqué sur le col gradué. La température de l'huile de terpène doit être connue, mais peut être quelconque, car, lorsque l'opération est terminée, il suffit de replonger l'appareil dans la même eau qui a servi au début. Pendant tout ce temps, le col de la fiole est fermé par un bouchon de manière à éviter l'évaporation du liquide.

Tous les ciments de Portland ont une densité telle, que le déplacement de liquide opéré par 50 grammes d'échantillon varie entre 14 et 17 cc. D'ailleurs, lorsqu'on opère sur des substances dont la densité diffère beaucoup de 3, il suffit d'employer, suivant les cas, plus ou moins de 50 grammes de ciment, de façon que la limite du déplacement tombe entre les traits extrêmes de la graduation. Dans tous les cas, la température du liquide doit être identique, avant comme après l'immersion du ciment, en raison du coefficient de dilatation assez élevé que possèdent le pétrole et l'huile de terpène. On voit donc qu'il est utile d'avoir un appareil de faible volume comme celui que nous venons de décrire, de manière à pouvoir le plonger totalement dans un verre d'eau, et à le refroidir assez rapidement pour que la lecture du volume puisse être faite au bout de quelques minutes. On remarquera que dans cet appareil aussi bien que dans les précédents, les indications de volume sont absolument indépendantes des altérations que peut subir la densité du liquide employé. On peut donc préparer une fois pour toutes une grande quantité de pétrole ou de terpène secs, et s'en servir au fur et à mesure des besoins.

Les conclusions que l'on peut tirer de la densité d'un ciment sont très variées ; elles peuvent du reste être modifiées par une connaissance plus complète des autres propriétés de la substance. On peut prendre comme règle générale, qu'un vrai ciment de Portland de bonne qualité possède, au moment où il sort des broyeurs, une densité qui n'est jamais inférieure à 3,15. Lorsque le ciment est exposé à l'air en couche mince pendant une semaine, sa densité peut tomber à 3,10 et même au-dessous, si l'exposition est prolongée. Lorsqu'on juge un ciment d'après sa densité, il est donc nécessaire de tenir compte du mode d'aération auquel il a été soumis, car la densité décroît, à mesure que la proportion de matières volatiles absorbées (eau et acide carbonique), augmente. Avec quelque expérience, un chimiste peut donner *a priori* la densité d'un ciment, en se basant sur les résultats que lui a fournis l'analyse, pourvu toutefois que ces résultats se maintiennent dans les limites ordinaires. Avec les ciments de composition moins régulière que ceux de Portland, la densité peut varier dans d'assez larges proportions. Les produits désignés sous le nom de *ciments naturels*, obtenus par calcination de certaines chaux argileuses de composition à peu près fixe, se rapprochent beaucoup des ciments de Portland. Il n'en n'est plus de même avec les ciments romains, dont la densité varie entre 2.5 et 3. Pour les ciments de pouzzolanes, auxquels il faut rattacher les ciments de scorie, la densité dépend beaucoup plus de causes accidentelles, que de la valeur intrinsèque du produit ; il ne faut donc jamais lui attacher grande importance.

Durée de la prise. — La prise d'un ciment n'étant pas une opération instantanée, les

méthodes qui permettent de déterminer sa durée sont toutes plus ou moins arbitraires. Pour le moment, l'aiguille de Vicat et ses modifications restent les seuls appareils indiscutés, bien que tout récemment on ait imaginé un nouvel appareil, permettant d'enregistrer automatiquement toutes les phases de la prise. Deux points méritent d'être notés :

1°. — La durée de la prise augmente avec le temps de magasinage. C'est une conséquence de l'hydratation progressive de l'aluminate de chaux, auquel il convient d'attribuer la première phase de la prise. Si donc on essaye un ciment destiné à l'exportation et qu'on l'essaye de nouveau à son arrivée dans un autre pays, on constatera que la durée de la prise est différente, dans les deux cas ; l'écart sera d'autant plus considérable, que le voyage aura été plus long.

2°. — La température du local où le ciment se trouve emmagasiné a une influence très notable sur la durée de la prise. La prise est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Comme, d'autre part, il n'existe aucune relation exacte entre ces deux valeurs, le moyen le plus pratique consiste à spécifier la température à laquelle doivent être faits les essais.

Résistance à la traction et à la compression. — Tant d'articles et de livres ont été publiés sur la détermination des propriétés mécaniques du ciment, qu'il nous semble inutile d'insister outre mesure sur un sujet si généralement connu. Nous nous bornerons donc à indiquer le courant d'opinion qui s'est formé depuis quelques années en Angleterre sur cette question importante. Tout d'abord, on s'est élevé avec juste raison contre la tendance de certains industriels qui exigeaient pour leurs ciments une résistance excessive au bout d'un temps très court. Il est bon d'ajouter que les promoteurs de cette idée ont poussé leur principe à l'extrême et qu'ils affectent une certaine défiance à l'égard des ciments possédant une résistance supérieure à la moyenne.

Nous remarquerons ensuite que la tentative faite pour substituer les essais de compression aux essais de traction n'a trouvé que peu de partisans ; il est d'ailleurs probable qu'elle en trouvera encore moins dans l'avenir. La seconde de ces méthodes peut n'être pas très rigoureuse ; néanmoins elle répond suffisamment aux besoins actuels.

L'usage qui consiste à essayer le ciment mélangé avec une certaine proportion de sable, au lieu de l'employer pur, a fait beaucoup de progrès, et il semble qu'il doive en faire davantage encore, à mesure qu'on exige des ciments de plus en plus fins. Dans l'essai du ciment pur, la puissance totale de cimentation (qu'il ne faut pas confondre avec la valeur cohésive du ciment) ne joue aucun rôle, et un échantillon relativement grossier peut, dans ces conditions, donner d'aussi bons résultats, qu'un échantillon de ciment extra-fin. Dans l'essai au sable, au contraire, on peut juger du pouvoir plus ou moins grand que possède le ciment, d'imprégner et de souder entre elles les particules inertes, c'est-à-dire les grains de sable eux-mêmes ; et alors, de deux ciments ayant une composition identique, le plus fin donnera les meilleurs résultats. Il est même probable qu'en raison de la finesse toujours croissante des ciments, on finira par adopter dans ces essais une proportion de sable supérieure à celle que l'on emploie actuellement (1 partie de ciment pour 3 parties de sable). Cette modification serait surtout avantageuse pour l'essai des ciments très fins.

Une autre innovation qui ne serait pas sans intérêt consisterait à essayer non pas le ciment lui-même, mais le mélange de ciment et de sable ou de toute autre substance, tel qu'il doit être employé pour un usage déterminé. Le meilleur ciment peut donner des résultats déplorables lorsqu'on le mélange avec des matériaux de mauvaise qualité.

Homogénéité du ciment. — Les réactions qui s'opèrent, lorsqu'un ciment est mis en contact avec l'eau exigent, pour s'achever, un temps considérable. La durée de ce travail interne peut même se prolonger pendant plusieurs mois. Les propriétés mécaniques que l'on observe sur un échantillon de ciment, quelques jours ou quelques semaines seulement après sa préparation, ne constituent donc qu'une indication très vague sur la valeur réelle du produit examiné. Dès lors, il était tout naturel qu'on recherchât de nouvelles méthodes permettant d'arriver dans un temps très court aux mêmes résultats que ceux obtenus, dans les circonstances ordinaires, au bout d'un temps beaucoup plus long. Pour arriver à ce but, il suffit de placer les échantillons dans des conditions telles, que l'accomplissement des réactions chimiques dont le ciment est l'objet soit suffisamment hâté. C'est sur ce principe que sont basés tous les essais dits « essais chauds ». Le plus simple de tous consiste simplement à chauffer le ciment préparé en pâte dans un bain d'air réglé à une température modérée (90° C.) et à examiner si ce traitement détermine soit des crevasses, soit des craquelures, soit enfin des points faibles, lorsque le ciment est mouillé après chauffage.

Une autre méthode plus perfectionnée consiste à exposer le ciment à la vapeur humide ou à le maintenir pendant un certain temps dans l'eau chaude.

Evidemment, on ne peut affirmer que les résultats obtenus dans ces conditions soient identiques à ceux que l'on aurait obtenus au bout de plusieurs mois ; il n'en est pas moins certain que les ciments bien homogènes subissent toujours cette épreuve avec succès, tandis qu'il en

est tout autrement pour les échantillons défectueux. Notre intention n'est pas de discuter ici les causes du manque d'homogénéité d'un ciment ; ce sujet nous entraînerait beaucoup trop loin. Nous nous contenterons de remarquer que, neuf fois sur dix, ce défaut provient de ce que les matières premières ont été imparfaitement calcinées, et contiennent une certaine proportion de base non saturée. C'est cette base non saturée que l'on désigne communément sous le nom de « chaux libre ». Personne n'est encore parvenu à déterminer la chaux libre contenue dans le ciment, ce problème étant un des plus délicats de la chimie analytique. Il y a cependant des motifs de croire que cette chaux existe bien à l'état libre dans les matières calcinées et, par conséquent, dans le ciment lui même.

Une méthode d'essai « chaud » qui donne une idée quantitative de la valeur d'un ciment, au point de vue de l'homogénéité, est celle imaginée par M. Deval (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1891, p. 255). En partant des résultats obtenus avec un grand nombre de ciments hydrauliques de compositions diverses, Deval a établi le fait suivant : Une briquette de sable et ciment (1 partie de ciment et 3 parties de sable) maintenue dans l'eau à la température de 80° C pendant deux jours, possède la même résistance à la rupture que la même briquette maintenue dans l'eau à la température ordinaire pendant 7 jours. La même relation existe entre les briquettes maintenues dans l'eau à 80° C. pendant 7 jours, et celles maintenues dans l'eau froide pendant 28 jours. Ceci est généralement vrai pour les ciments hydrauliques normaux de bonne qualité. Pour les autres ciments, l'essai chaud donne des résultats plus faibles que l'essai froid.

A l'époque où cette méthode d'essai fut introduite pour la première fois dans les labora-

TABLEAU I

NUMÉROS des échantillons	1 PARTIE DE CIMENT POUR 3 PARTIES DE SABLE — RÉSISTANCE A LA RUPTURE en livres par pouce carré (1) — 28 jours à froid	7 jours à chaud	NUMÉROS des échantillons	1 PARTIE DE CIMENT POUR 3 PARTIES DE SABLE — RÉSISTANCE A LA RUPTURE en livres par pouce carré (1) — 28 jours à froid	7 jours à chaud
1*	162	10	13	173	37
2	163	nulle	14	183	152
3	153	—	15*	217	43
4	165	—	16	198	10
5	247	—	17	185	1[illegible]
6* (*a*)	—	137	18*	182	nulle
7	217	137	19	187	25
8	186	nulle	20	218	178
9	222	20	21*	177	nulle
10	257	52	22*	247	150
11	165	42	23	227	140
12	197	193	24*	228	107
			25* (*a*)	252	221

TABLEAU II. — Analyse de quelques ciments du tableau I.

	1	6	15	18	21	22	24	25
Résidu insoluble	0.56	5.44	0.70	1.48	0.58	0.68	0.76	1.56
SiO^2	19.96	24.80	20.[illegible]2	19.46	21.94	20.30	20.08	21.98
Al^2O^3	9.30	3.80	7.04	8.14	11.88	8.32	9.34	6.32
Fe^2O^3	3.22	1.64	3.54	3.68		3.56	3.94	3.92
CaO	62.98	55.46	64.10	62.14	60.94	62.52	61.16	60.92
MgO	0.98	2.20	1.01	0.82	1.16	1.01	1.16	1.44
SO^3	1.42	1.28	1.13	1.36	1.39	1.12	1.08	1.11
CO^2, H^2O	1.61	3.61	0.96	1.32	0.82	0.80	1.60	2.37
Alcalis et perte	0.17	1.77	0.80	1.60	1.09	1.69	0.88	0.42
Densité	3.14	2.90	—	3.16	3.15	3.13	3.14	3.105

(*) Les échantillons marqués d'un astérisque ont été analysés.
(*a*) Ciments fabriqués à l'étranger.
(1) Le facteur 0.07248 donnera la résistance en kilogrammes par centimètre carré.

toires industriels, nous avons fait une série d'expériences sur des ciments de différentes marques. Les résultats sont contenus dans le tableau I ; le tableau II contient l'analyse de quelques-uns des échantillons essayés.

La conclusion de ces expériences, c'est que la plupart des ciments anglais fabriqués dans les districts de la Tamise et de la Medway, supportent très mal ce genre d'essai, à moins qu'ils n'aient été aérés au préalable (*Voir les tableaux I et II de la page* 859).

Ce résultat provient sans doute de la difficulté qu'on éprouve à séparer les portions insuffisamment calcinées du reste de la masse et, dans ces conditions, le ciment contient toujours plus ou moins de chaux libre. Si l'on parvient, dans la fabrication, à éliminer parfaitement les matières premières insuffisamment cuites, le ciment résultant pourra être essayé avec profit, car, dans ces conditions, l'essai permettra de distinguer un ciment de composition normale d'un ciment contenant des bases libres.

Nous avons employé cette méthode pour déterminer la qualité des matières premières employées à la fabrication des ciments, et elle nous a donné d'excellents résultats. Voici quelques échantillons de ciments préparés dans notre laboratoire.

NUMÉROS des échantillons	1 PARTIE DE CIMENT POUR 3 PARTIES DE SABLE — RÉSISTANCE A LA RUPTURE en livres par pouce carré		NUMÉROS des échantillons	1 PARTIE DE CIMENT POUR 3 PARTIES DE SABLE — RÉSISTANCE A LA RUPTURE en livres par pouce carré	
	28 jours à froid	7 jours à chaud		28 jours à froid	7 jours à chaud
1*	347	295	6*	400	365
2*	43	nulle	7	300	243
3*	138	—	8	207	170
4*	nulle	—	9	90	nulle
5*	—	—			

Voici maintenant l'analyse de quelques-uns de ces ciments :

	1	2	3	4	5	6
Résidu insoluble	0.04	0.06	0.28	0.72	1.04	0.38
SiO^2	20.80	20.58	20.06	28.80	28.60	21.48
Al^2O^3	7.00	5.26	8.42	8.54 (Al²O³ + Fe²O³)	7.40 (Al²O³ + Fe²O³)	5.62
Fe^2O^3	4.46	2.04	3.18			3.78
CaO	66 44	65.74	66.38	60.46	61.20	66.60
MgO	0.89	0.97	1.13	0.54	0.94	1 79
SO^3	0.03	traces	traces	traces	traces	traces
CO^2	0.33 (CO² + H²O)	2.51 (CO² + H²O)	traces	traces	traces	traces
H^2O						
Alcalis et perte	0.01	2.84	0.55	0.94	0 82	0.35

Dans la plupart de ces échantillons, la proportion de chaux semble excessive par rapport à celle que contiennent les ciments commerciaux. Mais ici, nous sommes en présence de ciments fabriqués de toutes pièces et calcinés avec tout le soin que comporte un essai de laboratoire Il n'est donc pas étonnant que cet excès de chaux n'influe en rien sur l'homogénéité et la résistance du produit A ce point de vue, les échantillons 1 et 6 doivent être notés tout spécialement.

Cette particularité semble montrer que la calcination imparfaite est en général la cause principale des défauts que présente un ciment, et indique dans quelle direction l'effort des producteurs de ciment doit être dirigé.

Pour effectuer l'essai de Deval, il est nécessaire d'employer un bain maintenu à la température de 80° C L'opérateur n'est pas en droit de se départir de cette prescription exacte, à moins qu'il ne se résigne, comme l'a fait Deval, à établir des relations entre les essais froids et les essais pratiqués à la température qu'il a choisie.

La température de 80° C. une fois admise, il reste à déterminer une méthode pratique pour maintenir cette température bien constante. Dans le cas actuel, l'emploi d'un thermostat ordinaire est peu avantageux car l'instrument dont on se sert pour immerger les briquettes, est plutôt un appareil d'usine qu'un appareil de laboratoire, et sa surveillance est rarement

confiée à un chimiste de profession. Les thermostats en verre sont donc des instruments beaucoup trop délicats pour cet usage.

Pour une cuve de grandes dimensions, telle qu'on l'emploie dans la méthode de Deval, nous avons d'abord construit un thermostat à air ordinaire, muni d'un long tube de cuivre enroulé au fond du bain, et d'un tube en fer recourbé en U contenant la colonne de mercure destinée à régler le débit de gaz. Cet appareil fonctionne très bien, mais il est d'un montage difficile; surtout pour un chimiste habitué à travailler uniquement le verre. Il présente d'ailleurs le désavantage commun à la plupart des thermostats : pour des variations assez grandes dans la pression du gaz, l'exactitude de la régulation n'est plus la même En fait, pour qu'un thermostat soit pratique, il doit être accompagné d'un régulateur agissant sur le débit du gaz, de façon à supprimer l'influence fâcheuse des variations de pression.

En raison de toutes ces circonstances, nous nous sommes décidé à construire un appareil tout à fait nouveau, et que nous avons appliqué dans nos essais de la méthode Deval. Cet appareil se compose d'une caisse rectangulaire en cuivre servant de bain-marie. Cette caisse est complètement close, à l'exception d'un orifice où se trouve fixé le tube du condenseur. Ce condenseur peut être formé, comme celui de Liebig, d'un tube droit entouré d'un manchon à circulation d'eau froide, ou bien, si la place ne fait pas défaut, d'un simple tube en plomb d'une douzaine de mètres de longueur, que l'on fait déboucher dans une cheminée. Un condenseur à air de cette espèce est peu coûteux, et fonctionne très bien, s'il est assez long, même par temps chaud. Le tube doit être vertical ou très légèrement incliné, de façon à éviter les obstructions provenant d'un retour d'eau dans les angles.

La paroi supérieure du bain marie n'est pas plate; elle porte une cavité rectangulaire dans laquelle s'encastre une seconde caisse métallique qui recevra les briquettes; elle est fermée par un couvercle en forme de pyramide, qui suffit à condenser la vapeur d'eau émise à 80° C. L'interstice compris entre les deux caisses est vide ou rempli de sable.

Le principe d'après lequel fonctionne cet appareil est assez simple. Le bain extérieur, muni d'un bon condenseur, peut être maintenu constamment à l'ébullition ; il constitue donc une source de chaleur à la température constante de 100° C. Le bain intérieur est séparé du bain extérieur par une distance fixe qui sert d'obstacle à la transmission de la chaleur. La température du bain intérieur est donc constamment plus basse que celle du bain extérieur, et cette différence de température est constante. La largeur de l'intervalle entre les deux bains doit être déterminée empiriquement. Le meilleur moyen consiste à faire l'intervalle un peu trop grand, de façon que, cet intervalle étant vide, la température soit un peu plus basse que celle que l'on désire obtenir. Il suffit alors de faire glisser dans l'interstice des grains de sable, ou toute autre substance mauvaise conductrice jusqu'à ce que, le bain extérieur étant chauffé à l'ébullition, la température du bain intérieur soit exactement 80° C.

Une précaution à observer est la suivante : les variations dans l'arrivée du gaz (lequel est toujours amené en quantité suffisante pour maintenir l'eau à l'ébullition) doivent être assez faibles pour ne pas influencer la température de la caisse extérieure et, par conséquent, celle du bain intérieur. La seule cause qui pu sse faire varier d'une façon appréciable la température du bain intérieur, est un changement de température dans la salle où l'appareil se trouve placé. Lorsque la température de l'air s'élève, la perte de chaleur qui est due à la partie supérieure de l'appareil, seule exposée à l'atmosphère, diminue naturellement, tandis que la source de chaleur (eau bouillante) reste constante ; la température du bain intérieur s'élève donc légèrement. Le contraire a lieu si la température de l'air vient à baisser. L'expérience a montré d'ailleurs, que les variations dues à cette cause sont très faibles dans l'atmosphère ordinaire d'un laboratoire, dont la température varie peu. Il n'en est plus de même, lorsqu'on opère sous un hangar non fermé ou dans un bâtiment mal protégé. L'appareil, tel que nous venons de le décrire, est indépendant de toute méthode de chauffage ; on peut se servir aussi bien d'une lampe à pétrole que d'un brûleur à gaz ; la seule condition est que la source de chaleur employée soit suffisante pour maintenir à l'ébullition l'eau du bain extérieur.

Nous avons insisté assez longuement sur le principe de cet appareil, parce qu'à notre avis, il constitue un excellent moyen d'obtenir une température fixe, non seulement pour l'essai des ciments, mais encore pour un grand nombre d'autres usages qu'il est facile de prévoir. En résumé, les éléments de cet appareil sont : 1° une source de chaleur à température constante, obtenue par le chauffage d'un liquide à point d'ébullition bien défini ; 2° un intervalle entre le bain extérieur et le bain intérieur constituant une résistance constante à la transmission de la chaleur ; 3° une atmosphère à température sensiblement constante, de façon que la perte par radiation soit elle-même à peu près constante. Cette perte peut d'ailleurs être amoindrie, en diminuant autant que possible la surface de radiation.

Un grand nombre d'essais « chauds » autres que celui de Deval, ont été imaginés dans ces derniers temps ; mais le seul qui mérite de fixer notre attention pour le moment est l'essai

sous pression inventé par Erdmenger. Il consiste essentiellement à exposer les briquettes dans un autoclave à vapeur sous une pression de 10 à 40 atmosphères.

L'auteur admet que, dans ces conditions, un ciment de bonne qualité acquiert rapidement une résistance égale à celle qu'il aurait, dans les conditions ordinaires, au bout de plusieurs mois. Les ciments non homogènes, au contraire, et plus spécialement ceux qui contiennent un excès de magnésie, n'acquièrent par ce traitement qu'une résistance très faible, ou même se désagrègent totalement, suivant leur composition plus ou moins défectueuse, et suivant la température à laquelle ils ont été soumis.

M. Erdmenger ne semble pas avoir établi des relations quantitatives aussi exactes que celles adoptées dans les essais Deval, et l'on ne voit pas très bien le but de cette température et, par conséquent, de cette pression si élevée, qui distinguent la méthode d'Erdmenger de toutes les autres. Il est certain que la température de 212° C, qui correspond à une pression de 20 atmosphères, peut, dans certains cas, suffire à dissocier les produits d'hydratation auxquels le ciment doit son caractère propre. Une telle dissociation peut même se produire dans une atmosphère formée d'un des produits de dissociation, l'eau par exemple, et on a pu montrer qu'un ciment de qualité excellente pouvait lui-même se désagréger par exposition prolongée aux hautes températures de l'appareil Erdmenger.

Quant à la recherche de la magnésie, l'analyse chimique, telle qu'on la pratique actuellement, est certainement bien préférable à tous les essais mécaniques, quelque ingénieux qu'ils soient. Comme d'ailleurs la limite permise pour la teneur en magnésie est aujourd'hui parfaitement définie, c'est à l'analyse, et à l'analyse seule, qu'il faut s'en rapporter.

Une autre objection que l'on pourrait faire à l'essai d'Erdmenger, c'est que bon nombre de ciments de Portland, même d'excellente qualité, ne peuvent le subir avec succès. On s'accorde généralement à reconnaître que l'essai de Deval est plutôt un peu trop facile, et bon nombre de ciments le supportent mal.

Analyse des ciments. — L'analyse des ciments hydrauliques est une opération assez simple. Nous n'insisterons ni sur les méthodes de séparation, ni sur les précautions à prendre en appliquant ces méthodes. Il nous suffira de dire quelques mots des causes d'erreurs contre lesquelles l'analyste doit se mettre en garde.

En premier lieu, il est absolument futile de tenter le dosage de la chaux « libre ». Aucune des méthodes proposées pour ce dosage ne semble tenir compte de ce fait que les matières « cimentescibles » dont le ciment est formé sont elles-mêmes décomposées par l'eau. Elles donneront donc toujours un extrait alcalin, lorsqu'on les traitera par un liquide aqueux quelconque. En fait, nous croyons qu'on n'a jamais publié aucune méthode sérieuse permettant de déterminer la chaux libre dans les ciments hydrauliques. Il y a des raisons de croire que les ciments de Portland de bonne qualité contiennent une proportion de chaux libre extrêmement faible et ne dépassant pas 1 °/₀. Toute analyse donnant des résultats supérieurs à ce chiffre doit donc être suspectée.

La proportion de silicates insolubles, sable, etc., ne dépasse jamais 1,5 °/₀ dans les ciments de Portland ordinaires. Quant au reste de la silice, on a coutume de la distinguer en silice « soluble » et silice « insoluble ». C'est là une division parfaitement arbitraire, et qui dépend uniquement des conditions particulières dans lesquelles l'analyse est conduite. C'est dire qu'elle varie avec chaque chimiste. La totalité de la silice contenue dans les silicates qui forment le ciment, est soluble lorsqu'on décompose ces silicates par l'acide chlorhydrique, et il est impossible de diviser cette silice en portions distinctes.

Dans les analyses de ciments, on mentionne quelquefois un dosage *d'humidité*. Ce dosage imaginaire n'a sans doute pour but que d'arrondir les chiffres du résultat. Autant vaudrait parler de l'humidité d'une chaux vive.

Les réactifs, papiers à filtre, vases à précipitation, etc., doivent être l'objet d'une attention toute spéciale dans l'analyse des ciments, comme dans celle de toutes les substances terreuses ou siliceuses. Une autre cause d'erreur peut encore provenir de la calcination imparfaite des précipités de silice, d'alumine et de chaux. Pour cet usage, nous employons toujours un moufle à gaz. Enfin, il faut se rappeler que la meilleure analyse possible d'un ciment n'est jamais qu'approximative, en raison des difficultés que l'on éprouve à séparer d'une façon complète les divers constituants. Il est donc toujours préférable de conduire l'analyse en double avant de pouvoir affirmer l'exactitude des résultats.

En terminant, nous pouvons constater que les qualités d'un ciment ne peuvent être déterminées d'une façon certaine ni par l'analyse, ni par l'essai mécanique séparément. Il faut que ces deux méthodes expérimentales se complètent et se vérifient l'une par l'autre. C'est alors, mais alors seulement, qu'on peut émettre une opinion favorable ou défavorable sur le produit soumis à l'examen.

CELLULOSES

La chimie des fibres végétales.

Par MM. C.-F. Cross, E.-J. Bevan et C. Beadle.

(*Berichte*, t. XXVI, p. 2520.)

Dans une série de mémoires parus de 1880 à 1893, nous nous sommes occupés de points spéciaux relatifs à la chimie des constituants de la fibre végétale. Nos dernières recherches nous ont fourni des faits qui nous permettent de réunir ces travaux antérieurs dans une description plus complète des ligno-celluloses, et de nous rendre compte simultanément des liaisons vraisemblables du processus de la formation du bois avec la chimie générale des celluloses, par l'étude des dérivés oxygénés de celles-ci ou oxycelluloses.

Sans tirer de conclusions définitives relativement aux relations génétiques des membres particuliers de ces différents groupes, nous sommes en état de montrer, que dans la fibre de jute, le type le plus simple de la lignification, le groupe caractéristique du céto-cyclo-hexène, se trouve lié à la cellulose normale de la fibre par une suite de dérivés oxydés et condensés qui, dans leur production constitutionnelle, se trouvent d'une part avec la cellulose, et d'autre part avec le constituant hexénique, dans des relations telles, que tout s'explique par l'hypothèse d'une série de transitions de l'un des termes extrêmes à l'autre.

On sait que l'on peut transformer en dérivés solubles les constituants non cellulosiques de la fibre, par différents traitements qui ne modifient pas sensiblement la cellulose. Ainsi, les groupes cétohexéniques sont transformés par le chlore gazeux en chloroquinones, qui sont solubles dans une solution de sulfite de sodium. Le résidu qui reste après ce traitement est une cellulose blanche brillante, qui a conservé les propriétés extérieures de la fibre initiale et dont la masse s'élève à 75 ou 80 °/₀ du poids initial. Le brome (1) (à l'état d'eau bromée) agit beaucoup moins complètement. Si on soumet pendant quelques heures la substance à l'action de ce réactif, et qu'on fasse bouillir ensuite la fibre bromée avec une lessive alcaline étendue, une grande partie de la portion non cellulosique est inaltérée ; il faut répéter une ou deux fois ce traitement pour obtenir une cellulose pure. Lorsqu'on l'a préparée par cette méthode, elle est habituellement beaucoup plus défibrée que par le traitement au chlore, et sa masse s'élève à 72 ou 75 °/₀. La diminution de rendement tient à une oxydation accessoire et à l'hydrolyse d'un constituant, que nous décrirons par la suite sous le nom de β-cellulose.

Outre cette action des halogènes, il y a encore d'autres processus dans lesquels les parties non cellulosiques sont attaquées et dissoutes. Nous en indiquons deux qui sont typiques, et dont le caractère est opposé. *a*) Digestion avec l'acide azotique étendu à 70° ou 80° (2). *b*) Digestion avec des solutions de bisulfites vers 130°-150°. Le résidu obtenu à la suite de ces traitements, consiste en une cellulose qui se présente sous forme d'une masse défibrée ou d'une boue, et dont le poids s'élève à 60-63 °/₀ du poids de la fibre. Ces celluloses plus résistantes seront décrites sous le nom d'α-cellulose.

La présence de groupes méthoxylés dans la β-cellulose, est un caractère distinctif important entre ces deux celluloses. Mais actuellement, nous nous occupons plutôt de leur séparation commune d'avec la cellulose typique du coton. La cellulose comme on l'a préparée, possède la composition d'une oxycellulose, c'est-à-dire que sa teneur en carbone s'élève à 43 °/₀ au moins, et ses réactions indiquent la présence d'un atome d'oxygène cétonique ou aldéhydique.

Nous pouvons maintenant apporter une preuve décisive de la parenté constitutionnelle des oxycelluloses, à l'aide des résultats d'une nouvelle hydrolyse de ce groupe de combinaisons. Cette hydrolyse consiste à les traiter par un réactif, obtenu en saturant de gaz chlorhydrique un acide sulfurique aqueux de densité 1,5 (3). Les oxycelluloses se dissolvent complètement dans cet acide, et on obtient après dilution et distillation, de grandes quantités de furfurol.

Nous avons déterminé le rendement en furfurol des celluloses qui, comme nous l'avons indiqué antérieurement, sont distinctes du type normal.

---

(1) Nous avons analysé à différentes occasions cette cellulose, et trouvé des nombres comparables, 42 à 43 °/₀ de C et H 6,0.

(2) *Berichte*, XXIV, 1186 et 1772.

(3) On peut préparer très facilement ce réactif en mélangeant :
52 Cmc. d'acide sulfurique concentré ;
23 Cmc. d'acide chlorhydrique aqueux ;
25 Cmc. d'eau.
Lorsque le poids spécifique est 1,56, cet acide renferme 57,3 °/₀ de SO^4H^2 et 5,5 °/₀ d'HCl.

		Furfurol.
Cellulose de la paille	fournit.	14.5 0/0
— du bois	—	6.5
— du jute (méthode au chlore)	—	6.0
— — (méthode à l'acide azotique)	—	6.0

Ces quantités sont considérables, et suffisent à montrer les différences de constitution.

Nous avons ensuite étudié les celluloses typiques, celles du type normal, et celles du type résistant, c'est-à-dire résistant à l'oxydation et à l'hydrolyse.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Celluloses.	Furfurol.
Fibres blanchies par l'hydrolyse alcaline et l'oxydation à l'hypochlorite	Coton	0 2 0/0
	Lin	0.7
	Rhéa	0.5

Dans ces cas, les celluloses étaient défibrées par le réactif, mais n'étaient que partiellement dissoutes. Il semble que les rendements en furfurol soient proportionnels au degrés d'oxydation des celluloses, qui accompagne le processus du blanchiment ou de la purification. Pour le prouver, nous avons oxydé graduellement le coton par une méthode qui fournit un contrôle plus précis que les méthodes employées antérieurement : on emploie l'acide chromique en solution étendue, avec la quantité d'acide sulfurique équivalente à l'oxyde de chrome résultant.

On fait digérer les produits avec ce réactif, et après avoir dilué les solutions, on distille pour déterminer la teneur en furfurol.

On a obtenu les nombres suivants :

	Poids de coton.	Poids d'acide chromique.	Volume de la solution.	Oxycellulose.	Furfurol.
a)	4.7	1.5	70 cmc.	93.0	4.1
b)	4.7	3 0	90	87 0	6.3
c)	4.7	4.5	110	82.3	8.2

L'oxycellulose *c*) était complètement dissoute dans le réactif, les oxycelluloses *b* et *a* incomplètement. On a trouvé dans l'analyse élémentaire du spécimen *c*, 41,9 °/₀ de carbone.

Pour éclaircir davantage ces relations de parenté, nous avons examiné l'oxydation d'autres hydrates de carbone typiques à poids moléculaire inférieur. On a oxydé l'amidon, le sucre de canne et le sucre de lait, avec l'acide chromique en solution étendue à poids et en présence d'acide sulfurique en quantité équivalente.

Les mélanges chromiques employés (pesés comme $Cr^2O^7K^2$) correspondaient à 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène pour un poids moléculaire $C^6H^{12}O^6$ (180).

L'oxydation une fois terminée, on soumet les produits à la distillation hydrolytique, et on évalue le furfurol dans le distillat.

Hydrate de carbone.	Poids.	$Cr^2O^7K^2$ employé dans l'oxydation.	Rendement en furfurol 0/0 de l'hydrate de carbone initial. (1)	(2)
Sucre de lait	5.5	3.0	6.2	6.6
	5.5	6.0	10.5	
	5.5	9.0	10.0	
Sucre de canne	5.5	3.0	4.0	
	5.5	6.0	7 0	
Amidon	5.5	9.0	11.0	
	5.5	9.0	10.3	

Il semble ainsi, d'une manière générale, que les hexoses ou les hydrates de carbone qui en dérivent directement, sont transformés par une oxydation ménagée, en produits qui fournissent du furfurol à l'hydrolyse. Il est évidemment possible que la formation de furfurol soit précédée de celle d'une pentose ; si cela était, les pentoses se formeraient par oxydation des hexoses. La question sera étudiée plus tard ; cependant, il est important de montrer dès maintenant, que la formation du furfurol par hydrolyse d'un hydrate de carbone, n'est pas un argument décisif, relativement à la nature hexosique ou pentosique de la substance initiale.

Ces résultats relient directement l'oxydation des hexoses et de leurs dérivés en général, et celle des celluloses normales en particulier, à la formation d'un hydrate de carbone fournissant du furfurol, et il paraît, par suite, vraisemblable que ces deux groupes de produits *naturels* se trouvent vis-à-vis l'un de l'autre dans des relations analogues dans le règne végétal. Il

y a encore à citer un grand nombre d'autres indices qui proclament l'existence d'une telle relation ; mais comme le but de cette communication est plus limité, nous n'essaierons pas de traiter les points de vue physiologiques. Nous avons déjà établi que la cellulose du jute isolée à l'aide du procédé au chlore, est encore un produit mélangé, et le fait que le rendement change d'après les méthodes employées, justifie la distinction déjà indiquée en cellulose, et qui correspond à 60 ou 63 °/₀ de la fibre et en cellulose β qui correspond à 15 à 20 °/₀. Après avoir constaté la production de dérivés renfermant le groupe méthoxylé dans différentes décompositions des fibres lignifiés et des celluloses purifiées nous avons été conduit à examiner quelques-uns de ces produits, relativement à la présence de ces méthoxyles. Nous avons effectué d'après la méthode connue, des déterminations quantitatives du méthoxyle dans les celluloses du jute : dans les celluloses obtenues par le traitement au chlore, c'est-à-dire dans un mélange d'α et de β-cellulose, nous avons trouvé 1, 2 °/₀ d'OCH^3, dans les celluloses traitées par l'acide azotique étendu et par les bisulfites, c'est-à-dire dans l'α-cellulose, nous n'avons trouvé aucun méthoxyle. D'ailleurs, comme la β-cellulose constitue à peu près le cinquième de la cellulose étudiée dans le premier cas, on peut évaluer la teneur de cette β-cellulose en OCH^3 à $5 \times 1{,}2 = 6$ °/₀.

Si on représente la β-cellulose par la formule $C^{18}H^{32}O^{6}$ ($C = 42{,}8$ °/₀) d'après la composition du mélange, on peut exprimer le résultat de la manière suivante :

Calculé pour $C^{17}H^{29}O^{15}OCH^3$	trouvé
6,1	6,0

Nous avons ainsi une fibre cellulosique qu'on peut considérer comme assez stable vis-à-vis l'oxydation et l'hydrolyse — puisqu'elle n'a pas été altérée par des traitements de ce genre — et qui renferme un groupe alcoylé de nature éthérée. Nous pouvons, en conséquence, élargir nos vues sur la constitution des celluloses.

Relativement à la composition et à la constitution de la fibre de jute, laissons encore de côté l'examen des groupes non cellulosïques et l'étude des résultats ci-dessus, qui permettent de relier ces groupes à la cellulose.

Il nous paraît rationnel de donner un bref aperçu des données numériques qui ont été déterminées de temps en temps, et desquelles nous avons déduit la conception la plus simple et la plus complète de la constitution de ce groupe de produits naturels.

a) *Analyse empirique.* — Dans les échantillons normaux de fibres, la teneur en carbone s'élève à 46 ou 47 °/₀, et la formule empirique $(C^{12}H^{18}O^{9})^n$ exprime approximativement la composition moyenne des constituants *organiques* de la fibre.

b) *Hydrolyse.* — Les alcalis et les acides les plus stables en solution étendue attaquent la fibre tout d'une pièce ; les parties dissoutes ont la même composition empirique et présentent les mêmes propriétés que la fibre initiale, et le résidu, quoiqu'il ait éprouvé une modification de structure, se caractérise de la même manière. Nous avons préparé une série d'osazones des produits solubles ; ces osazones sont des combinaisons bien caractérisées, et cristallisables dans le toluène.

Nous en parlerons dans une communication ultérieure. Pour le but que nous poursuivons actuellement, il nous suffit de prouver que par simple hydrolyse, tous les groupes constituants de la fibre sont attaqués simultanément, et que ce n'est que par le concours d'autres circonstances que ces groupes peuvent être plus ou moins séparés les uns des autres. Les hydrolyses complexes qui résultent de l'action de l'acide azotique, de l'acide sulfureux et des sulfites ne doivent être mentionnés que relativement à leur action prépondérante, qui consiste en ceci qu'elles réagissent synthétiquement avec les constituants non cellulosiques et hydrolysent simultanément une partie intégrante, qui peut être isolée par d'autres traitements comme cellulose β. Nous avons désigné sous le nom d'α-cellulose le résidu qui résiste à cette action.

c) *Chloruration et formation de chloroquinones.* — La matière de la fibre absorbe 7 à 8 °/₀ de son poids du chlore, et la réaction paraît simple, c'est-à-dire qu'elle se semble pas être accompagnée d'oxydation. Le dérivé chloré isolé par le dissolvant a la formule $C^{19}H^{18}Cl^{4}O^{9}$. Il renferme du mairogallol ou du leucogallol, en combinaison avec un groupe fournissant par hydrolyse chlorhydrique, du furfurol et de l'acide acétique.

Si nous exprimons le dérivé par la formule $3\,(C^{19}H^{18}Cl^{4}O^{9})$, et que nous enlevions de la formule correspondante une molécule de chloroquinone, c'est-à-dire $C^{57}H^{54}Cl^{12}O^{27} - C^{18}H^{6}Cl^{12}O^{9}$, il nous reste encore le complexe non chloré $C^{39}H^{48}O^{18} = 3.\,(C^{13}H^{16}O^{6})$.

Les deux parties constitutives restantes de la fibre sont par conséquent le céto-cyclo-hexène, que nous supposons constitué par des groupes de la forme générale

```
       CH  =  CH
CO  <              >  CH²
       C   —   C
      / \     / \
    OH   OH OH   OH
```

condensés au moyen des hydroxyles, et l'aggrégat empirique $C^{13}H^{16}O^{6}$, que nous n'avons pas encore caractérisé davantage.

d) *Détermination du furfurol.* — Nous avons déterminé les rendements en furfurol de la matière de la fibre, au moyen de la méthode de Tollens perfectionnée. Les celluloses isolées par les méthodes habituelles ne donnent que des rendements très faibles par ébullition avec l'acide chlorhydrique.

La fibre elle-même fournit au contraire des rendements considérables.

On a obtenu les nombres suivants :

Fibre brute (spécimen pur) . . .	9,2 °/₀
Fibre préalablement chlorée. . .	9,6 °/₀

On a donc établi les points suivants :

Par hydrolyse chlorhydrique la cellulose de la fibre ne fournit que des traces de furfurol; celui-ci se produit surtout aux dépens des constituants non cellulosiques. Les groupes hexéniques n'en fournissent pas, bien entendu ; le complexe $C^{13}H^{16}O^{6}$ est, par conséquent, la source principale de cet aldéhyde, quoiqu'il soit possible qu'une certaine quantité provienne du groupe qui fournit la β-cellulose.

Remarquons en passant, que l'on admet actuellement d'une manière générale, que la formation de furfurol, à partir de produits végétaux est caractéristique de la présence d'une pentose. Mais, en outre des résultats donnés dans la première partie de ce travail, la formule empirique que nous avons établie pour les groupes fournissant du furfurol, est en contradiction complète avec toute conception de ce genre appliquée à ce cas, et elle est exclue pratiquement par les faits qu'on indiquera ultérieurement.

Nous avons montré fréquemment, que dans les décompositions hydrolytiques les plus simples des fibres lignifiées, il se produit de l'acide acétique, et cela nous a permis de conclure à la présence de restes $COCH^{3}$ dans les groupes non cellulosiques. Nous avons d'ailleurs, en outre, dans la présence de groupes méthoxylés, une autre source de produits de décomposition renfermant des groupes méthylés.

e. *Détermination des groupes méthoxylés.* — Nous avons effectué deux déterminations des groupes méthoxylés sur des échantillons purs de fibre.

Nous avons obtenu les nombres suivants :

$O.CH_3$ (pour cent de substance de fibre) 4,5 4,6.

Une partie provient, comme on l'a déjà indiqué, de la cellulose. Nous avons trouvé que la cellulose isolée par la méthode au chlore — méthode qui fournit la séparation la plus simple en cellulose et non cellulose — fournit 1,2 °/₀ de OCH^{3}. Si on calcule maintenant que les 80 °/₀ de cellulose que contient la fibre en fournissent 0,96 °/₀, et qu'on retranche cette quantité, il en résulte que la non-cellulose doit fournir le reste, c'est-à-dire 3,6 °/₀ de matière de la fibre. Comme enfin la non cellulose correspond à 20 ou 25 °/₀, du poids de la fibre, la teneur en méthoxyle de la matière non cellulosique ne peut être inférieure au quadruple de ce nombre, c'est-à-dire à 14,6 °/₀. Si on traduit ce résultat en molécules, il y a au moins 2 (OCH^{3}) pour $C_{19}H_{22}O_{10}$ (Calculé 15, 1 °/₀ de OCH^{3}).

f. *Oxydation par l'acide chromique.* — La matière de la fibre n'est attaquée que très lentement à la température ordinaire par l'acide chromique en présence d'acide sulfurique. On peut présenter de la manière suivante les résultats essentiels d'une longue série d'essais effectués dans ces conditions :

Par oxydation avec 50 °/₀ de son poids en acide chromique, la fibre perd 10 °/₀ de son poids (1).

Le produit a une couleur blanche tirant sur le vert, qui provient d'un résidu d'oxyde de chrome. La teneur en carbone de ce produit de la fibre est 43 ou 44 °/₀ (résultats extrêmes de plusieurs analyses). Le constituant céto-cyclo hexénique est le premier à subir l'oxydation : la liaison C=C est alors rompue, et le produit se comporte comme une combinaison saturée.

Dans la distillation avec l'acide chlorhydrique, en vue de déterminer le furfurol, le rendement s'élève à 8 ou 9 °/₀. La configuration des groupes fournissant du furfurol ne paraît donc pas être altérée par l'oxydation. La cellulose β semble s'être transformée en une oxycellulose, le produit perdant 30 °/₀ de son poids lorsqu'on le traite par les alcalis étendus;

(1) Il ne se forme dans ces oxydations que des traces de produits gazeux.

le rendement final en cellulose résistante est 60 °/₀ du poids de la fibre, comme dans les autres processus d'oxydation.

Après cette description des quatre groupes constituants de la substance de la fibre, nous donnons dans le tableau suivant leurs relations centésimales approximatives :

Cellulose. $3\ C^6H^{10}O^5H^2O$		Non cellulose ou lignon. $C^{19}H^{22}O^9$	
Cellulose α.	60.65	Dérivé céto-cyclo hexénique.	7.9
Cellulose β.	20.15	Complexe $C^{13}H^{16}O^6$.	18.22

Ces quantités ont été déduites des résultats analytiques précédents, et nous montrerons que les différentes déterminations se confirment mutuellement dans leur composition, et qu'il en résulte dans ses grandes lignes une solution assez satisfaisante de la question de la constitution de la substance de la fibre de jute.

Constituant céto-cyclo hexénique.

La proportion est calculée à l'aide du poids de chlore qui se combine avec la matière de la fibre, c'est-à-dire 7 à 8 °/₀, et à l'aide des produits accessoires de la réaction (loco citato). Le mairogallol $C^{18}H^7Cl^{11}O^{10}$ peut être déduit de la molécule exempte de chlore $C^{18}H^{18}O^{10}$ (394) qui correspond approximativement à 3 ($C^6H^6O^3$), et qui se combine avec 11 atomes de chlore, c'est-à-dire avec 90 °/₀ de son poids. Si nous admettons 7,5 pour la proportion centésimale de chlore, nous en déduisons 8 pour celle du dérivé céto-cyclo hexénique.

Lignone $C^{19}H^{22}O^9$. La formule de ce complexe que l'on a décrit également sous le nom de produit non cellulosique, se déduit de celle du dérivé chloré $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$, en remplaçant quatre atomes de chlore par quatre atomes d'hydrogène. On peut décomposer cette formule en deux parties : d'une part, le groupe céto-cyclo-hexénique, qu'on peut représenter par la formule plus simple $C^6H^6O^3$, et d'autre part, le reste empirique $C^{13}H^{16}O^6$. Les poids moléculaires de ces groupes sont entre eux comme 1 est à 2,6 ; si on admet que le premier correspondait à 7 ou 9 °/₀ de la fibre, on calcule 18 à 23 °/₀ pour le dernier. Si on réunit ces deux nombres, on peut, d'après ce calcul, estimer à 25 °/₀ la partie non cellulosique.

Si nous considérons le lignone comme un aggrégat $C^{19}H^{20}O^{10}$, on peut vérifier ce compte de la manière suivante :

La teneur en carbone de $C^{19}H^{22}O^{10}$ est $C = 55{,}5$ °/₀.

Si l'on admet que la fibre soit un aggrégat de 75 °/₀ de cellulose ($C = 44$ °/₀) et de 25 °/₀ de partie non cellulosique (5,5 °/₀), on peut estimer la teneur en carbone de la substance fibreuse à $\dfrac{75 \times 44{,}0 + 25 \times 55.5}{100} = 46{,}9$.

Ce nombre s'accorde parfaitement avec les résultats de l'analyse finale, et a été confirmé en outre par l'oxydation chromique. Le résultat le plus remarquable de ce traitement est la disparition du constituant qui réagit avec le chlore, et qui paraît être suroxydé en produits solubles.

La perte de poids qui s'élève à 10 °/₀, fournit une nouvelle confirmation de l'évaluation estimée antérieurement de ce constituant, et la fibre restante qui se comporte comme un mélange de celluloses oxydées, doit être considérée comme provenant de l'assemblage des celluloses α et β et du reste problématique $C^{13}H^{16}O^6$, qui est transformé par traitement (hydratation) en une oxycellulose, et qui fournit le furfurol à peu près aussi facilement et en aussi grandes quantités qu'avant l'oxydation.

Au point où nous en sommes de la discussion de nos résultats, il est bon d'ajouter que les déductions que nous en tirons ne peuvent être que des approximations des proportions relatives des groupes constituants dont nous nous sommes occupés, car ils sont indirects à un haut degré.

En admettant même que la fibre ait une composition constante, nous serions obligés de nous limiter à la recherche de ses dérivés et nous serions encore dans une obscurité relative au sujet du mode de liaison de la substance même dans la fibre initiale.

La fibre a cependant une composition variable entre certaines limites qui ne paraissentpas être très larges pour une fibre formée dans des conditions normales ; une nouvelle recherche d'un spécimen soumis à la croissance dans des conditions artificielles, a montré que le processus de la formation du bois peut varier dans une mesure très notable. Guidés par ces considérations, nous avons déduit notre preuve de la composition et de la constitution de la fibre, de l'étude de plusieurs réactions et de propriétés de la fibre, c'est-à-dire de ses

groupes constituants dont chacun présente une forme indépendante de différenciation. Et si l'on a égard à l'accord général des membres ainsi obtenus, on peut mesurer le degré de leur voisinage de la vérité.

Occupons-nous actuellement avec un peu plus de détails du complexe représenté par la formule empirique $C^{13}H^{16}O^{6}$. Nous avons conclu qu'il fallait considérer ce groupe comme relié au constituant céto-cyclo hexénique, et que cette liaison survivait à la transformation de ce dernier groupe en chlorure correspondant. Comme le chlorure mélangé à la formule $C^{19}H^{18}Cl^{4}O$, nous le considérons comme un dérivé du complexe exempt de chlore $C^{19}H^{22}O^{9}$, que l'on peut décomposer, comme nous l'avons montré, en

$C^{6}H^{6}O^{3}$	$2\,(OCH^{3})$	$C^{11}H^{10}O^{4}$
Groupe céto-cyclo héxénique.		Complexe fournissant du furfurol.

Nous avons établi les points suivants relativement au groupe $C^{11}H^{10}O^{4}$: il fournit par hydrolyse 50 °/₀ de son poids en furfurol, il ne s'unit pas aux halogènes pour former des produits de substitution, il est transformé par oxydation et hydratation (qui accompagne la rupture de la liaison), en une oxycellulose ; transformation en combinaison hydroxylée saturée qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$C^{11}H^{10}O^{4} + O + 5H^{2}O = C^{11}H^{20}O^{10}$$

Cette constatation nous oblige à admettre que les groupes méthoxylés sont reliés au complexe $C^{11}H^{10}O^{4}$, et même alors, nous ne pensons pas avoir affaire à une disposition quelconque des atomes de carbone parmi celles qui appartiennent normalement au groupe des hydrates de carbone. D'autre part, nous avons constaté un rendement en furfurol par l'hydrolyse, comme ceux qui ont été fixés exclusivement jusqu'ici pour certains hydrates de carbone, à savoir les pentaglucoses et l'acide glycuronique. En poursuivant cette face du problème, nous avons effectué, d'après la méthode connue, un grand nombre d'essais sur l'hydrolyse de ce groupe suivie d'une oxydation pour obtenir les acides bibasiques bien caractérisés dérivés des hydrates de carbone contenant cinq ou six atomes de carbone.

Les oxydations par l'acide azotique ne nous ont fourni aucun produit défini, quoique nous ayons étudié cette réaction de toutes les manières possibles. Nous avons trouvé que les lignocelluloses (jute, bois, etc.) peuvent être complètement dédoublées par digestion avec trois fois leur poids d'acide azotique à 10 °/₀. Cette décomposion de la fibre a lieu, sans qu'il y ait une action notable sur les constituants fournissant du furfurol. Par distillation avec l'acide chlorhydrique en présence d'urée, les produits dissous fournissent 30 à 40 °/₀ de leur poids en cet aldéhyde. Les dérivés solubles ont été traités ensuite par les méthodes connues :

1° Digestion prolongée avec la chaux ;

2° Acide azotique de poids spécifique 1,15 ;

3° Brome et oxyde d'argent.

Aucune de ces réactions ne donne de produit en relations définissables avec le groupe des hydrates de carbone.

Remarquons ici que Lindsey et Tollens n'ont pas eu plus de succès, lorsqu'ils ont opéré sur un complexe semblable, à savoir les produits accessoires solubles du processus bisulfitique (Mitscherlich), pour préparer la cellulose du bois de sapin.

Ils attribuaient à ce complexe la formule $C^{24}H^{24}O^{10}\ 2(OCH^{3})$; il renferme le groupe non saturé ou héxénique, c'est-à-dire qu'il représente l'ensemble des constituants non cellulosiques. On peut la comparer avec notre formule du jute-lignon $C^{19}H^{22}O^{9}$, ou $C^{17}H^{16}O^{7}2\ (OCH^{3})$. Le produit qui a été obtenu sous forme de dérivé sulfoné a été soumis à la méthode complètement étudiée et généralisée par Tollens. Ils ont obtenu des traces d'acide lévulinique et d'acide mucique, pas d'acide saccharinique, un peu de mannose, et de petites quantités de pentaglucoses qui ont pu être caractérisées comme telles par les réactions colorées connues.

D'autre part, la partie principale était un corps amorphe gommeux qui se comportait comme une combinaison homogène, et qui fournissait une série de produits synthétiques, se comportant comme s'ils provenaient d'une molécule de formule empirique $C^{24}H^{24}O^{10}2\ (OCH^{3})$. Le dérivé tétrabromé de cette combinaison se forme facilement, et nous pouvons supposer que la formule ci-dessus renferme un groupe céto-cyclo hexénique. Si l'on porte dans ce groupe la valeur approchée $C^{6}H^{6}O^{3}$, il nous reste encore le reste $C^{18}H^{18}O^{7}2\ (OCH^{3})$.

Comme nous l'avons expliqué, nous n'avons pu obtenir, à partir de ce reste, les produits saturés de l'oxydation ou de l'hydrolyse ; cependant, par distillation avec l'acide chlorhydrique, il fournit, comme le lignone du jute, un rendement considérable en furfurol. Relativement à ce constituant non cellulosique fort important des celluloses typiques, nous nous occupons actuellement des preuves de leur constitution du genre de celles que nous ont fournies les formules empiriques. Si nous considérons dans chacune des deux formules les atomes de

carbone, nous voyons qu'il est impossible de les saturer sans faire l'hypothèse que tous les atomes d'oxygène sont liés uniquement à l'oxygène, et l'on a encore un excès d'affinités du carbone, ce qui amène à l'hypothèse d'un groupement cyclique. Nous avons d'ailleurs des raisons expérimentales pour nous engager à cette conclusion. Si on dissout le lignone comme on l'a décrit, par une action modérée de l'acide azotique (à 70°) et qu'on soumette à une oxydation douce à l'acide chromique le dérivé dissous, qu'on ajoute un excès d'acétate de soude et qu'on fasse bouillir, il distille du furfurol. Si même on a fixé des groupes hydroxylés par le processus hydrolytique, il se produit une condensation inverse dans des conditions particulières, d'où l'on peut conclure à une configuration exceptionnelle du noyau carboné.

Le lignone se caractérise, enfin, par une avidité considérable pour les acides en général, et en particulier pour l'acide azotique et l'acide chromique, qui sont fixés d'une manière exceptionnelle. Il faut rappeler que les corps ligneux peuvent être complètement dissous par digestion avec l'acide sulfureux (solution aqueuse à 7 %), et qu'on ne peut comprendre cette réaction (Raoul Pictet) que par la basicité des constituants dissous, c'est-à-dire par la prédominance d'une configuration oxyméthylénique.

Nous ne continuerons pas davantage les discussions spéculatives sur ces groupes problématiques. Nous avons montré qu'on a tenté vainement de les rattacher à des hydrates de carbone de constitution connue, et nous avons esquissé la suite des recherches suscitées par ces essais négatifs. Nous espérons pouvoir communiquer bientôt une explication définitive de ces produits de condensation particulière de la croissance végétale.

Pour conclure, nous affirmons encore une fois que la substance fibreuse est unitaire et qu'elle se dédouble en ces groupes que nous avons considérés isolément.

Nous avons à différentes reprises critiqué cette idée qui paraît très répandue que les tissus et les fibres lignifiées sont des mélanges de celluloses et de groupes non cellulosiques, ou de combinaisons lignifiées.

Les relations de parenté qui existent, comme nous l'avons montré, entre les groupes constituants de la fibre du jute, sont suffisantes pour justifier une activité synthétique de ces groupes dans des directions diverses, et il est à peine permis de douter *à priori* qu'elles ne s'exercent pas mutuellement entre eux.

On peut enfin conclure de ces relations des groupes qu'ils sont reliés génétiquement.

Ainsi, nous avons montré que la cellulose-α est capable de condensation avec production de furfurol, et cette propriété est liée d'une façon déterminée avec l'oxydation des celluloses normales dont elle forme le résultat secondaire.

La cellulose-β se distingue par la présence de groupes méthoxylés. La substance non celluloïque ou le complexe du lignon constitue un troisième groupe, tel que le furfurol en résulte par le plus simple des traitements hydrolytiques; cependant, ce groupe est toujours saturé, en ce sens qu'il ne renferme pas de groupe $C = C$, quoique, d'autre part, il ait une grande tendance à se condenser dans ce sens. Dans le dernier groupe, nous constatons la présence du groupement $C = C$, associé avec des carboxyles en une chaîne cyclique.

Dans cette suite, chaque groupe porte un appui au précédent, et au point de vue actuel du développement de la théorie chimique, il ne paraît pas être trop téméraire de supposer qu'elle constitue une suite génétique. Nous n'affirmons pas qu'on doive expliquer ainsi la physiologie de la formation des ligneux, mais nous croyons que cette indication a une valeur sérieuse.

Les oxycelluloses naturelles.

Par MM. C.-F. Cross, E.-J. Bevan et C. Beadle.

(*Berichte*, t. XXVII, p. 1061.)

I. — *Les celluloses des herbes.*

Dans une communication parue récemment, nous nous sommes occupés de la constitution des lignocelluloses, et nous avons montré que, dans la fibre du jute, les groupes céto-cyclohexéniques caractéristiques, sont liés à un complexe qui renferme en faible proportion des groupes pentosiques, mais consiste surtout en oxycelluloses et dérivés de celles-ci. Les groupes fournissant du furfurol sont particulièrement localisés dans ces derniers qui, dans le processus habituel de l'isolement de la cellulose, sont hydrolysés et dissous, mais qui peuvent cependant être obtenus à l'état filamenteux, si on élimine les groupes non saturés ou cyclo-hexéniques, à l'aide de la méthode d'oxydation méthodique à l'acide chromique.

Le produit d'une telle oxydation est une oxycellulose ou un mélange d'oxycelluloses qui renferme également des groupes pentosiques ou des pentosanes, et qui fournit dans la distillation avec l'acide chlorhydrique 8 à 9 °/₀ de furfurol, c'est-à-dire à peu près le même rendement que la fibre initiale.

D'après l'analyse élémentaire de beaucoup de celluloses qui ont été extraites, tant des substances végétales que de substances cellulaires, celles-ci paraissent avoir la même composition empirique que les oxycelluloses.

Comme nos récentes recherches l'ont démontré, les oxycelluloses typiques qui ne renferment pas de groupes pentosiques, fournissent du furfurol par ébullition avec l'acide chlorhydrique, et le rendement en cet aldéhyde est généralement proportionnel à la teneur en oxygène que possède la molécule, calculée d'après la formule normale $C^6H^{10}O^5$; il y a donc nécessité de reprendre à nouveau le groupe des celluloses, pour caractériser particulièrement ces membres qui présentent les propriétés caractéristiques suivantes :

1° Elles renferment plus d'oxygène et moins de carbone que les cellules normales du coton n ($C^6H^{10}O^3$);

2° Elles fournissent du furfurol par ébullition avec l'acide chlorhydrique ;

3° Elles ne présentent aucune des réactions des pentoses ou des pentosanes, et s'en distinguent par leur stabilité relative vis-à-vis des hydrolyses alcalines.

L'extension de nos recherches dans cette direction est due à M. C. Smith, de Londres, et nous donnerons un court aperçu des résultats qu'il a obtenus.

Le premier groupe que l'on a soumis aux recherches a été celui des celluloses des herbes, et ce choix a eté justifié par ce fait que ce sont des oxycelluloses bien caractérisées, conformément à la définition précédemment donnée.

Nous avons choisi comme membre typique de ce groupe les celluloses de la paille (avoine) et de la tipa tenacissima (cellulose-α.)

Elles ont été préparées sur une grande échelle par le processus bien connu de la fabrication du papier, qui consiste en une hydrolyse alcaline énergique, à savoir une digestion avec des solutions d'hydrate de soude (2 à 3 °/₀ de Na^2O) à haute température (2 à 4 atmosphères de pression de vapeur) et blanchiment subséquent par traitement à l'hypochlorite (chlorure de chaux). Nous avons choisi des échantillons supérieurs que nous avons encore purifiés par digestion avec de l'acide fluorhydrique aqueux suivi de nombreux lavages.

a) Les échantillons ont été analysés après dessiccation à 100° et ont donné les résultats suivants :

	Cellulose de la paille.		Cellulose-α.	
C	42.4	42.4	41.8	41.0
H	5.8	5.8	5.4	5.8

b) Détermination de furfurol.

Avant la distillation avec l'acide chlorhydrique les celluloses ont été dissoutes dans un acide sulfurique de densité 1.5 saturé de gaz chlorhydrique. Pour le reste on a suivi dans tous ses détails la méthode de Tollens.

On a obtenu les nombres suivants :

	Cellulose de la paille.	Cellulose-α.
Furfurol.	12.5	12.2

D'après ces résultats, les celluloses en question se séparent complètement du groupe normal et doivent par suite être classifiées sous le nom d'oxycelluloses.

c) Les caractères distinctifs de ces oxyulluloses se montrent enfin dans leurs réactions qui, en quelques mots, sont les suivantes :

1° Elles réagissent avec les sels phenylhydrasine en solution froide en donnant une coloration jaune qui se fonce lorsqu'on chauffe à 70°.

2° Elles sont colorées en rouge magenta par l'acide fuchsine sulfureux.

3° Elles réduisent l'oxyde de cuivre en solution alcaline bouillante.

4° Par ébullition avec des solutions *neutres* de sels d'aniline, elles donnent une coloration rouge rosé.

5° Outre ces indices positifs et le rendement abondant déjà signalé en furfurol, elles donnent des réactions négatives avec les réactifs spécifiques des pentoses et des pentosanes.

Nous sommes donc en situation d'enrichir de ce sous-groupe bien défini le groupe des oxycelluloses naturelles et d'indiquer en même temps des différences constitutionnelles spécifiques comme celles qui ont été prouvées pour les membres typiques décrits plus haut.

La différence la plus remarquable dans les cas indiqués plus haut se manifeste dans la réaction avec l'oxyde de cuivre (liqueur de Fehling) la celluose de la paille détermine une réduction énergique; l'α-cellulose, d'autre part, détermine une réduction insignifiante. Les groupes carboxyles typiques se trouvent, par conséquent, dans des positions très différentes dans la molécule des deux substances; cependant la différence est de telle nature qu'elle n'influence pas le rendement en furfurol et qu'elle ne se trahit pas par une différence essentielle dans la composition empirique.

La différence constitutionnelle est remarquable à d'autres points de vue, en particulier relativement à la plus grande facilité de résistance de l'α-oxycellulose vis-à-vis l'hydrolyse alcaline. D'autre part, l'oxycellulose de la paille ne résiste pas à l'action prolongée des solutions alcalines bouillantes, et sa faible résistance vis-à-vis des alcalis s'accorde avec les différences dans la teneur en cellulose, comme on l'a déterminé par les méthodes de laboratoire (48 à 55 °/₀) et le rendement en matière blanchie comme on l'obtient dans la fabrication du papier (34 à 42 °/₀).

Enfin, l'on sait que la matière de la paille blanchie est en présence d'humidité un milieu nutritif favorable aux champignons et aux organismes inférieurs, et la digestion hydrolytique de la paille dans l'organisme animal est sans doute également en relation avec l'essence constitutionnelle mentionnée plus haut.

Ces résultats découvrent de nouveaux points de vue d'où l'on peut considérer la physiologie de l'élaboration de ces oxycelluloses dans les plantes.

On admet généralement que les celluloses proviennent, dans les cellules végétales, des hydrates de carbone à composition normale, c'est-à-dire de l'amidon, du sucre de canne ; les recherches actuelles portent à admettre en outre que les dérivés suroxygénés de ces hydrates de carbone peuvent être également transformés de la même manière en oxycelluloses analogues.

Comme nous sommes en état d'approfondir davantage ce problème d'une manière expérimentale et que nous avons donné par les résultats antérieurs une base solide aux recherches il n'est pas nécessaire de discuter la question à priori.

En effet, nous avons déjà commencé une étude de l'histoire de la vie de l'orge dans ses rapports avec la composition et la constitution de son tissu fondamental. Les observations du germe relativement aux constituants qui fournissent du furfurol nous ont montré déjà que, dans le processus de la germination et dans la croissance ultérieure à l'abri de la lumière jusqu'à ce que la réserve de l'endosperme soit presque épuisée, le rendement en furfurol (dans les circonstances habituelles) à partir du produit est considérablement augmenté (50 à 60 °/₀).

Pour éclairer ces faits nous pouvons indiquer les résultats suivants :

a) Un échantillon d'orge (qui fournissait 5.3 °/₀ de furfurol) donna après la germination et la croissance (où on constata une perte de poids de 20 °/₀) 10.3 °/₀ de furfurol ou 8.03 à partir du poids initial avant la germination.

b) Dans un second essai, les plantes ont été pesées après la séparation des résidus des enveloppes de semences et étudiées.

Poids du grain germé.	Poids de la plante.	Poids des résidus.	Furfurol 0/0.			
a	*b*		Dans 8.	Dans 6′.	8 0/0 *a*.	6′ 0/0 *a*.
3.2	1.5	0.8	4.9	16.0	2.3	4.0

c) La cellulose de l'endosperme paraît être également une oxycellulose de ce type : tout l'endosperme (renfermant 60 à 70 °/₀ d'amidon) formant 3.7 °/₀ de furfurol par distillation avec l'acide chlorhydrique.

Les bourgeons étiolés présentaient également un rendement de 5 °/₀ en furfurol (calculé sur la substance sèche) et ne donnaient simultanément aucune des réactions des pentoses.

Les résultats ne sont encore que provisoires. On a entamé des observations systématiques non seulement pour la phase de la germination, mais encore pour le cours de la formation du tissu dans la croissance de la plante dans les conditions habituelles. Remarquons que nous n'avons pas le désir de nous réserver spécialement un champ de recherches aussi vaste, et nous communiquons ces résultats à titre d'apport aux méthodes générales d'étude de physiologie végétale.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 24 Septembre. — M. Al. Milne Edwards présente à l'Académe le fascicule 7 de l'ouvrage publié par le prince de Monaco, et intitulé : « Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, par Albert Ier, prince souverain de Monaco ». Ce fascicule, rédigé par MM. Milne Edwards et E. L. Bouvier, comprend la description des crustacés, brachyures et anomoures.

— Géodésie et ses rapports avec la zéologie. Note de M. Faye.

— Truffe (Domalan) de Smyre. Note de M. A. Chatin.

Cette truffe est fournie par le *Terfezia leonis.* La plante qui pousse partout où l'on trouve le Domalan est un Helianthème (*Helianthemum guttatum*). En général, les truffes sont des plantes calcicoles; cependant le Domalan est silicicole, comme la plante qui l'accompagne.

— M. Pomel transmet à l'Académie un exemplaire de sa Monographie des bœufs-taureaux fossiles du quaternaire de l'Algérie.

— Recherches expérimentales sur l'influence des températures basses sur le phénomène de la phosphorescence. Note de M. Raoul Pictet.

Le but de ces recherches est de déterminer l'action spécifique d'un grand abaissement de température sur l'éclat de certains corps qui luisent dans l'obscurité, après avoir été exposés au soleil, phénomène compris sous le nom de phosphorescence. Elles démontrent que la production de la lumière phosphorescente réclame un certain mouvement des particules constitutives des corps, Quand on les refroidit, et qu'on annule progressivement les mouvements oscillatoires calorifiques, les ondes lumineuses ne se produisent plus, et la phosphorescence disparaît.

— M. J. Groneman adresse un Mémoire intitulé « le Choléra et son traitement thérapeutique par la créoline ».

— M. N. Montagne adresse une Note relative à un projet de télégraphe imprimant.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance « le Mémorial du dépôt général de la guerre, tome XV, publié par le général Derrécagaix ; observations du pendule, 1er fascicule. »

— Observations du soleil, faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner), pendant le second trimestre de 1894. Note de M. J. Guillaume.

— Sur la rotation des taches solaires. Note de M. Flammarion.

Les noyaux des taches qui se forment dans l'hémisphère boréal tournent sur eux-mêmes, dans le sinistrorsum, c'est-à-dire en sens contraires du mouvement des aiguilles d'une montre.

— Sur la théorie de la machine de Wimshurst. Note du P. V. Schaffers.

On admet généralement que, dans la machine de Wimshurst, le rôle des mâchoires à peignes est de décharger les plateaux. Les armatures resteraient donc sensiblement neutres entre les peignes et les balais des conducteurs diamétraux les plus proches dans le sens de la rotation ; elles ne se rechargeraient que sous ces balais. Or, il résulte des recherches du P. Schaffers, qu'en réalité, les plateaux ne sont neutres en aucun de leurs points. Les signes des charges s'intervertissent sur un des plateaux, aux balais du conducteur diamétral ; sur l'autre, aux peignes, c'est-à-dire aux moitiés des machoires qui font face à ce plateau. Le second conducteur diamétral sert à empêcher le renversement, comme dans la machine Voss. Les secondes moitiés des peignes n'ont aucune utilité. Le fonctionnement de la machine n'exige donc, à la rigueur, que la moitié des organes ordinaires, un conducteur et deux demi peignes, comme il est aisé de s'en assurer.

— Sur la coexistence chez un même hôte d'une coccidie monosporée et d'une coccidie polysporée. Note de M. Alphonse Labbé.

— Sur le fonctionnement du rein des *Helix*. Note de M. Cuénot.

On sait que le rein des gasteropodes pulmonés, et spécialement celui des *Helix*, secrète des concrétions volumineuses à structure radiée, formeés par de l'acide urique, mélangé à divers produits mal connus. D'après M. Girod, ces concrétions ne seraient pas rejetées telles quelles au dehors, mais les globules uriques seraient attaqués dans la première portion de l'uretère, celle qui longe le rein, et seraient transformés en sel de soude par une secrétion alcaline, et ensuite rejetés au dehors dissous dans l'eau. Les recherches de M. Cuénot ne confirment pas cette manière de voir, et prouvent que les amas concrétionnés sont éliminés en nature, et non transformés en route.

— Sur l'alimentatiou de deux commensaux (nereilepas et pinnothères). Note de M. Coupin.

Le *nereilepas*, annélide qui vit retiré au fond de la coquille occupée par le pagure ne se nourrit pas des excréments de ce dernier, mais lui soustrait une partie de sa nourriture, en venant la lui disputer, surtout lorsque l'aliment est de grosseur suffisante. Le nereilepas vient jusque dans la bouche du pagure lui disputer le morceau, et même quelquefois le lui enlever en entier. C'est donc un commensal, ou mieux un parasite au sens vulgaire du mot.

Séance du 1er Octobre. — La masse de Mercure et l'accélération du moyen mouvement de la comète d'Encke, d'après les travaux récents de M. O. Blacklund. Note de M. Callandreau.

— Sur le transmetteur automatique des ordres de route. Note de M. le lieutenant de vaisseau Bersier.

— Description d'un faisceau de fibres cérébrales descendantes allant se perdre dans les corps olivaires (faisceau cérébro-olivaire). Note de M. Luys.

— Influence des basses températures sur les lois de la cristallisation. Note de M. Raoul Pictet.

Lorsque l'on fait cristalliser certains liquides à de basses températures, il se produit des anomalies relativement à la fixité de la température de cristallisation. Dans cette Note, l'auteur expose les conditions physico-thermiques de la cristallisation d'un liquide quelconque. Si l'on considère le dépôt d'un cristal élémentaire au moment de sa formation, quand on soumet un liquide à l'action d'une température plus basse que le point de cristallisation, les molécules du liquide chutent les unes sur les autres en perdant de la force vive, comme le feraient des balles élastiques en tombant sur un sol de marbre ou d'ivoire. Or, cette perte de force vive peut avoir lieu par conductibilité et par rayonnement. En effet, au moment du contact de deux molécules liquides qui cristallisent, les molécules solides d'attache du cristal en formation reçoivent un choc, dont elles absorbent par contact une partie de l'énergie, qui est transmise à toute la masse ; c'est la perte par conductibilité. De plus, au moment de la chute moléculaire pendant le passage de l'état liquide à l'état solide, une *onde calorifique* se forme dans l'éther entre toutes les molécules, et porte dans les milieux voisins une partie de l'énergie ; c'est la perte par rayonnement. Si l'on a affaire à un liquide et son cristal qui soient adiathermanes pour la chaleur obscure, le cristal qui se forme absorbe une partie de la chaleur par conductibilité, l'autre partie restant dans le liquide ; quant à l'onde calorifique rayonnante, elle est transformée immédiatement par le cristal en énerge actuelle, et l'enlève aussi par conductibilité ; pour la chaleur qui entre dans le liquide, par conductibilité et par rayonnement, elle tendrait à élever la température du liquide, et à paralyser la cristallisation, mais cette chaleur est enlevée à chaque instant par la conductibilité des parois ; de là la fixité du zéro. Si le corps est diathermane ainsi que son cristal, la chaleur rayonnante n' est plus changée en énergie actuelle ; la surface de contact entre le liquide et le cristal est seule à la *température vraie* de cristallisation ; à partir de ce plan, la température baisse dans la masse cristalline, et monte dans la masse liquide ; cependant, cette élévation de température est limitée par la perte par rayonnement du liquide au travers ducristal(On sait que tous les corps refoidis au-dessous de — 70° deviennent diathermanes, et le sont d'autant plus que l'on trouve une température de — 68°5, dans du chloroforme liquide qui cristallise à —83° sur les parois du cristal, lorsque l'enceinte extérieure est à — 120-130°. Pour avoir la vraie température de cristallisation des liquides au-dessous de — 50°, il faut régler la température de l'enceinte froide à la limite supérieure, et recristalliser très lentement.

— Sur le développement de l'image latente en photographie par les peroxydes alcalins. Note de M. G. A. Le Roy.

— Action du phosphure d'hydrogène sur le potassammonium et le sodammonium. Note de M. Joannis.

Lorsqu'on fait arriver du phosphure d'hydrogène sur du potassammonium, le phosphure disparaît peu à peu, et il y a dégagemeat d'hydrogène ; lorsque la réaction est terminée, on laisse partir l'excès d'ammoniaque, et l'on obtient un corps en aiguilles fines répondant à la formule PhH^2K, qui est le *phosphidure de potassium,* analogue à l'amidine AzH^2K.

Une réaction semblable se produit avec le sodammonium ; le produit répond à la formule PhH^2Na. Ce corps perd son ammoniaque à des températures supérieures à zéro ; entre 65° et 69°; il donne de l'hydrogène phosphoré. Si on enlève l'ammoniaque en faisant le vide, ou obtient un corps solide blanc.

Ces corps sont décomposés par la chaleur, par une réaction analogue à celle qui transforme les amidures en ozatures. L'eau les décompose avec formation d'hydrogène phosphoré.

— Recherches sur le picrate mercurique. Note de M. R. Varet.

Liebig a préparé le picrate mercurique par dissolution de l'oxyde de mercure dans l'acide picrique ; mais il n'a pas fait connaître la composition exacte de ce corps. Pour préparer ce composé, on dissout 45 gr. 80 d'acide picrique dans deux litres d'eau à 80°, et on y ajoute peu à peu 21 gr. d'oxyde de mercure récemment précipité et non desséché. Le produit obtenu répond à la formule $[C^6H^2(AzO^{23})O^7]^2Hg + 4H^2O$. Il se dissout assez facilement dans l'eau sans former de sel basique par ébullition. Il se deshydrate à 130°, et se décompose en partie. Les recherches thermochimiques permettent de ranger le picrate à côté de l'acétate de mercure dont la chaleur de neutralisation par HgO dégage + 6 cal. 3, le picrate dégage dans les mêmes conditions + 6cal.3.

— Propriétés antiseptiques des vapeurs de formol (aldéhyde formique). Note de M. Trillat.

Dans cette Note, l'auteur établit que les vapeurs de formol produites par combustion de l'alcool méthylique ont permis de desinfecter des piéces contenant des tentures, des meubles, et divers autres objets, sans aucune détérioration, à part les étoffes teintes en couleurs de rosaniline ou azoïques, qui ont un peu changé par suite de la transformation de la matière colorante. Les vapeurs de formol avaient même pénétré dans le bois, et cependant un fort courant d'air suffit pour chasser l'odeur de l'antiseptique.

Nous avons publié les recherches de M. Trillat sur le formol dans *le Moniteur Sçientifique*, dès leur apparition, mais il semble aujourd'hui que cet auteur soit moins guidé par le désir de publier des recherches exactes, que de faire adopter un produit dont les propriétés antiseptiques sont encore sujettes à caution. Dans le cas actuel, par exemple, il ne semble pas même se douter que des recherches bactériologiques seraient indispensables à l'appui de ses affirmations. D'autant que MM. Gambier et Brochet font remarquer avec raison que l'aldéhyde formique, comme tous les aldéhydes, est un corps très instable donnant presque immédiatement un produit de polymérisation inactif, le trioxyméthylène, nullement antiseptique, puisqu'il rentre dans la confection des rhums artificiels. Ce corps a une grande tendance à s'oxyder à l'air, et à se transformer en acide carbonique, quelquefois formique ou oxalique, et eau. On voit ce que deviennent les viandes arrosées avec un pareil produit, car M. Trillat n'hésitait pas à lancer cette conception. L'aldéhyde formique agit

d'une manière spéciale sur les composés albuminoïdes. Si l'on met, en effet, ce corps en contact avec une solution concentrée de gélatine ou d'albumine, au bout de quelque temps, il se forme une masse compacte insoluble d'aspect laiteux, ne possédant plus aucune propriété physiologique qui le rendrait assimilable. Il faudrait cependant que les chimistes ne perdissent pas de vue que l'estomac n'est pas une cornue qui fonctionne à leur volonté.

Nous faire manger de la viande arrosée de formol, (1) boire du vin abrastolé, de la bière à l'acide fluorhydrique, (2) du café sucré à la saccharine, puis, lorsque la maladie est consécutive à cette cuisine digne de Locuste, des Borgia, ou des sorcières de *Macbeth*, administrer comme remèdes tous les sous-produits dérivés de la houille, voilà quel paraît être le rêve des chimistes qui sont ici les représentants *in partibus* des meilleures fabriques allemandes. Nous ne saurions les suivre sur ce terrain qui n'est plus celui de la science, même appliquée.

— Observations sur les farines. Note de M. Balland.

L'examen des farines fait durant la période de septembre 1891 à juin 1893, a permis de constater les faits suivants : La proportion d'eau la plus élevée a été de 16,20 °/₀ ; la moins élevée de 9,40 °/₀ ; le maximum du gluten humide a été de 47,50 °/₀ ; le maximum des matières grasses 3,10 °/₀ ; le minimum d'acidité 0,013 °/₀. C'est en février que les farines ont présenté le maximum d'hydratation, et en août le minimum. L'acide a fourni d'excellents résultats sur l'état de conservation des farines : le minimum s'observe en novembre, décembre et janvier ; il s'élève pendant les autres mois, et surtout en juillet et août, c'est-à-dire pendant la période la plus favorable à l'évolution des germes contenus dans la farine. Dans les farines contenant des queues de mouture, la matière grasse est plus élevée dans celles qui son avariées, c'est l'acidité. Le rapport du poids du gluten humide au gluten sec ne peut être nettement déterminé, car chaque gluten présente une hydratation différente. Le gluten le plus hydraté contenait 71,13 °/₀ d'eau, et le moins hydraté 52 °/₀. Dans les farines de premier choix du commerce, l'hydratation est voisine de 70 °/₀ ; dans les farines de qualité moyenne, elle serait comprise entre 62 et 66 °/₀. La proportioon des deux tiers d'eau, admise comme moyenne générale, est trop absolue.

Les meilleures farines au point de vue de la panification, sont celles dont le gluten renferme la plus forte proportion d'eau. Il y a une relation entre l'hydratation du gluten et l'état de conservation de la farine, represénté par son acidité. La quantité d'eau retenue par le gluten diminue quand l'acide augmente. C'est une bonne indication en matière d'expertise. L'alunomètre Boland a donné des résultats contradictoires ; l'emploi de cet appareil n'est pas à recommander.

Enfin, les farines de même provenance ont un taux de gluten variable suivant les années.

— Sur l'extrémité antérieuré de la corde dorsale chez les vertébrés supérieurs. Note de M. Saint-Remy.

— Evolution des éléments sexuels chez les ascidies composées. Note de M. Pizon.

— Sur une chytridinée parasite de la vigne. Note de M. Prunet.

— Sur les tufs calcaires du col de Lantaret (Hautes-Alpes). Note de M. Kilian.

Ces tufs sont relativement récents, leur disposition indiquant d'une façon évidente que le relief possédait déjà en grande partie, lors de leur formation, son aspect actuel. Le début de leur formation, se place avant le moment où le glacier de Combeynot abandonna définitivement, en se retirant, le col du Lantaret.

— Sur la présence du terrain carbonifère dans le Sahara. Note de M. Foureau.

Le carbonifère a été déjà signalé en Afrique. Le système connu s'étendrait du Nord-Nord-Ouest au Sud-Sud-Est, tout le long du bord occidental de la vallée des Igharharen, avec des témoins avancés vers le Nord à Khanfoussa et Gared le Beida, formant ainsi des bandes parallèles à celles de la région explorée par l'auteur de la présente Note. Le carbonifère, dans les régions, qu'il a parcourues, se manifeste sur une grande surface s'étendant obliquement dans l'Erg d'Issaouan et sur le plateau d'Eguélé, du Nord-Ouest au Sud-Est, entre le 27° et le 28° parallèle Nord, et entre 5° et 6°, 6°35 de longitude Est.

— Observations thermométriques sur le sommet de l'Ararat. Note de M. Venukoff.

Le 16 août 1894, le sommet de l'Ararat (4,912 mètres) a été visité par M. Limmer, voyageur russe. Il y trouva une caisse contenant deux thermomètres que M. Pastoukoff avait laissée l'annee précédente, dans un endroit sûr. Le thermomètre à *maxima* marquait + 17° 1/4 C, ; le thermomètre *minima* — 40° C. Un autre instrument à *minima*, — attaché à l'air libre en 1893, à un objet vertical, marquait 38° C. Au moment du séjour de M. Limmer, la température de l'air ambiant était de + 3 C. à l'ombre.

— Sur une ascension aérostatique en Russie. Note de M. Venukoff.

---

(1) Le législateur a interdit en Belgique l'emploi des composés fluorés dans la fabrication de la bière.

(2) Reproduisons l'opinion émise à cet egard, au nom du Conseil d'hygiène autrichien, par M. E. Ludwig.

« Il n'est pas douteux, déclare ce savant, que la viande se conserve aisément en présence de la formaldéhyde ; il est même vraisemblable que, dans ces conditions, la conservation en est assurée pour longtemps. Mais, pour qu'un agent de conservation puisse être ajouté sans aucun inconvénient aux produits alimentaires, il ne suffit pas que cette substance soit inoffensive ; il faut encore qu'il soit possible d'en débarrasser complètement l'aliment conservé, soit par un lavage convenable, soit par l'action de la chaleur.

» Pour ce qui concerne la première condition, il importe de faire remarquer que rien n'autorise à considérer les aldéhydes comme dépourvus de propriétés nuisibles. Il semble même, étant donnée la facilité avec laquelle ces produits se condensent ou entrent en combinaison, qu'ils doivent constituer des produits plus ou moins actifs, et l'on ne peut encore dire si le formaldéhyde fait exception et est inoffensive.

» Actuellement, il est donc prudent de ne pas recommander l'emploi de la formaline pour la conservation des produits alimentaires. »

— M. Léopold Hugo adresse une Note intitulée : « Nouvel examen de nombres théoriques caractérisant les espaces planétaires ».

— M. Bouquet de la Grye apelle l'attention de l'Académie sur une proposition du Dr Prompt, ayant pour but l'installation au mont Merge, à 4,000 mètres d'altitude, d'un observatoire et d'un hôtel, où certaines maladies pourraient être traitées avec avantage.

Séance du 8 Octobre. — Sur l'excentricité de l'orbite du cinquième satellite de Jupiter. Note de M. Tisserand.

— Sur les groupes de transformation des équations différentielles linéaires. Note de M. Picard.

— Théorie de l'écoulement sur un déversoir sans contraction latérale, quand la nappe déversante se trouve ou déprimée, ou noyée en dessous, ou adhérente au barrage ; par M. J. Boussinesq.

— Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans la glace, et sur le pouvoir dielectrique de cette substance. Note de M. Blondlot.

— Magnétisme moyen du globe et isonomales du magnétisme terrestre. Note de M. A. de Tillo.

— M. Haton de la Goupillière annonce à l'Académie que M. Cotteau, correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie, a légué à l'Ecole nationale supérieure des mines sa magnifique collection d'Echinides fossiles.

— M. Pellet est proposé en première ligne par 39 voix, et M. Denfer en seconde ligne par 38 voix contre une attribuée à M. Monduit, pour la chaire des constructions civiles actuellement vacante au Conservatoire des Arts et Métiers.

— M. le Secrétaire signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, diverses brochures de M. Maignen, relatives à la purification des eaux par filtrage, à leur stérilisation, et à l'alimentation des villes en eau potable.

— Sur le pouvoir diélectrique de la glace. Note de M. A. Pérot.

— Etude des chaleurs latentes de vaporisation des alcools saturés de la série grasse. Note de M. W. Louguinine.

Voici les principaux résultats de cette étude :

Alcool ethylique (moyenne de onze expériences.	201cal.42
— propylique normal	164 06
— isopropylique	159 72
— butylique normal	138 18
— isobutylique	139 16
— amylique de fermentation	118 15
Hydrate d'amylène	110 37

— Sur un cas particulier de l'attaque du glucose par les alcalis. Note de M. Gaud.

Dans l'action de l'oxyde de cuivre alcalin sur le glucose, il n'y a pas seulement oxydation du glucose avec production d'acides tartronique, formique et oxalique ; mais une fraction du glucose est attaquée par l'alcali libre, et divers produits plus complexes prennent naissauce. On a pu constater la présence d'acides lactique, oxyphénique et oxalique, puis de deux corps isomères de l'acide dioxyphénylpropionique, et dans le cas où le glucose a été mis en excès, des acides glucique et mélassique, constituant la plus grande partie des résines.

Lés molécules de glucose soumis à l'action de l'alcali produisent d'abord de l'acide glucique par simple dhydratation. Mais cet acide ne subsiste pas, étant en entier dédoublé en pyrocatechine et acide gluconique ; ce dernier, en se dédoublant, donne de l'acide lactique et de l'acide glycérique. En outre, l'acide glycérique en présence de la base, est transformé en acide lactique et oxalique. Entre l'acide lactique et la pyrocatéchine, il y a éthérification aux dépens, d'une part de la fonction alcoolique, et d'autre part, de la fonction acide de l'acide actique. Les fonctions phénoliques de la pyrocatéchine ne sont pas éthérifiéés. De tous ces produits, les acides oxyphénique, lactique et leurs éthers, et l'acide oxalique restent seuls et on peut les isoler. Les autres produits se dédoublent à l'etat naissant, et peuvent être mis en évidence, en faisant intervenir dans la réaction un oxyde capable de les précipiter. Afin d'obtenir des précipités dans de bonnes conditions d'observation, il faut maintenir en solution l'oxyde cuivreux, ce qui peut se produire en ajoutant une petite quantité d'ammoniaque.

L'hydrate de plomb précipite les acides glucique el gluconique. L'hydrate de cadmium isole l'acide gluconique, on trouve en même temps que ce corps de la pyrocatéchine. Le chlorure stanneux sépare l'acide lactique ; les acides gluconique et glucique ont disparu seuls ; la pyrocatéchine et ses éthers lactiques demeurent. L'hydrate bismuthique forme avec l'acide glycérique un glycérat neutre qui se sépare. Dans cet essai, on ne trouve pas d'acide oxalique.

— Sur la production de l'aldéhyde formique gazeux destiné à la désinfection. Note de MM. R. Cambier et Brochet.

Le procédé indiqué par les auteurs est semblable à celui donné plus hant par M. Trillat, et consistant dans la combustion de l'alcool méthylique. En conséquence, cela ne nous apprend qu'une chose, c'est qu'il reste à savoir si ce sont MM. Cambier et Brochet, comme ils le prétendent, qui ont eu les premiers l'idée de ce mode de désinfection, ou si c'est M. Trillat.

— Fabrication de l'alumine au moyen dé l'argile. Note de M. J. Heiblémy.

On procède de la façon suivante : soit une argile d'une teneur donnee en alumine. Pour chaque molécule d'alumine, on incorpore à la pâte d'argile trois molécules de sulfate d'ammoniaque (SO^4AzH^4O) et un poids à peu près égal de sulfate neutre de potasse (SO^4K^2) ; 1 molécule de sulfate de potasse suffit théoriquement. Le tout est malaxé, puis transformé en briquettes. Ces briquettes sont cuites à une température de 270° à 280°. A cette température, le sulfate d'ammoniaque se

décompose en sulfate acide et gaz ammoniac qui se dégage, et peut être recueilli par un condensateur. L'acide du sulfate acide d'ammoniaque se porte sur le sulfate de potasse, pour produire du sulfate de potasse acide qui se combine à l'alumine pour constituer de l'alun.

Les briquettes alunées sont traitées par un lavage méthodique. L'alun obtenu est débarrassé du fer par recristallisation, et la solution peut être traitée par l'ammoniaque, pour précipiter l'alumine. Pour obtenir cette dernière à l'état grenu, on étale l'alun sur des claies étagées dans une tourelle dans laquelle passe de toute la hauteur de l'ammoniaque humide et chaud. Dans ces conditions, l'alumine n'est pas gélatineuse, mais grenue, et se prête avec la plus grande facilité aux lavages et à la calcination. Cette alumine est absolument exempte de silice.

— Sur la germination des graines oléagineuses. Note de M. Leclerc de Sablon.

— Expériences sur les œufs des vers à soie du mûrier, race annuelle. Note de M. Victor Rollat.

L'auteur a étudié l'effet de la compression sur les œufs de vers à soie, et a pu obtenir ainsi des éclosions qui, comme on le sait, ne peuvent se produire qu'après que les œufs ont été soumis plus ou moins longtemps à l'influence d'une température froide.

— M. Posno adresse une Note relative à un procédé de distillation des ordures ménagères.

— M. Larroque signale les ravages produits par le microbe du charbon dans les paturages des hauts plateaux des Pyrénées, et particulièrement sur le versant français. Ces accidents sont dus certainement à la présence de cadavres d'animaux morts de maladies qu'on laisse sur place après les avoir simplement dépouillés de leur peau.

Séance du 15 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Pringsheim, Correspondant de la Section de Botanique, décédé à Berlin le 6 octobre 1894.

M. Bornet rappelle que M. Pringsheim fut le premier qui indiqua le mécanisme de la formation de l'œuf en étudiant l'*œdogonium*.

— Détermination en partie expérimentale, et en partie théorique, de la contraction inférieure d'une nappe de déversement déprimée ou noyée en dessous, ou même adhérente, sur un barrage ayant sa face d'amont verticale; par M. J. Boussinesq.

— Observations de la comète Gale (1894-*b*) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet Picart et Courty. Note de M. Rayet.

— Sur le degré d'incandescence des lampes. Note de M. Crova.

Il résulte des considérations développées dans cette note : 1° Qu'en faisant croître, dans un même bec à hydrocarbure, la quantité de combustible brûlée par heure, le rendement lumineux augmente, mais le degré d'incandescence diminue légèrement, jusqu'à un rendement maximum qu'on ne doit pas dépasser;

2° Que, pour les lampes dans lesquelles la substance réfractaire portée à l'incandescence a une valeur fixe et indépendante de la consommation du combustible, le maximum de rendement correspond à la quantité minimum de combustible qu'on doit brûler pour obtenir le degré d'incandescence maximum.

— Rapport sur un Mémoire de M. Stieltjes, intitulé : « Recherches sur les fractions continues ».

— M. Is. Jacq adresse une Note relative aux collisions en mer.

— M. E. Fournier adresse une Note relative à la direction des ballons.

— M. le Ministre de la guerre invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique pendant l'année scolaire 1894-1895.

— M. de Lapparent prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats, à la place laissée vacante dans la section de Minéralogie par le décès de M. Mallard.

— Disparition de la tache polaire australe de Mars. Note de M Bigourdan.

— Sur les transformations infinitésimales des trajectoires des systèmes. Note de M. Painlevé.

— Premières observations pendulaires dans les Alpes du Dauphiné. Note de M. Collet.

— Recherches expérimentales sur la congélation de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration. Note de M. Raoul Pictet.

L'auteur voulant vérifier la loi d'après laquelle toutes les réactions chimiques doivent s'éteindre à basse température, a recherché la composition des acides énergiques conservant l'état liquide à de très basses températures. Ses observations ont porté sur l'acide sulfurique; il a tracé une courbe représentant les variations des points de congélation de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration. Cette courbe présente de grandes oscillations et de brusques changements de direction, et les maxima indiqués n'ont aucune relation avec les formules chimiques des hydrates formés. Ainsi l'acide à 88,88 °/₀ d'acide sulfurique ayant une densité de 1,813, se congèle à — 55° ; l'acide à 84,48, ayant 2 molécules d'eau et une densité de 1,777, cristallise à + 3°5 ; si on ajoute encore de l'eau la densité devient 1,771, et le point de congélation s'élève à + 5°. Le maximum trouvé pour la cristallisation de l'acide sulfurique — 88° correspond bien à un hydrate défini $SO^4H^2 + 10\ H^2O$.

— Application de la loi de Trouton aux alcools saturés de la série grasse. Note de M. W. Louguinine.

D'après Trouton, le produit des poids moléculaires des substances par leur chaleur latente de vaporisation, divisé par la température d'ébullition prise à partir du zéro absolu, devait avoir une valeur constante $\frac{Mr}{T+t}$. Or, la conclusion tirée des expériences faites par M. Louguinine serait que la valeur $\frac{Mr}{T+t}$ varie d'un groupe de substances organiques à un autre, tout en restant à peu près constante pour les membres d'une même série. Si de nouvelles recherches confirmaient cette opinion, la loi empirique de Trouton acquerrait une grande importance d'application. Il suffirait,

pour connaitre les chaleurs latentes de vaporisation de toutes les substances composant un groupe organique, de déterminer par l'expérience la chaleur latente de vaporisation d'un seul membre de ce groupe, d'en déduire la valeur de la constante fournie par l'expression $\frac{Mr}{T+t}$ valeur qui serait la même pour tout le groupe.

— Action du chlorure de soufre sur les dérivés cupriques de l'acétylacétone et de la benzoylacétone. Note de M. Victor Vaillant.

La thioacétonylacétone a été préparée par l'action du chlorure de soufre sur l'acétylacétonate de cuivre. Pour cela, on verse goutte à goutte du chlorure de soufre dissous dans du chloroforme, dans une solution chloroformique saturée d'acétoxylate de cuivre, jusqu'à disparition de la couleur bleu saphir. On sépare le précipité formé par filtration, et la liqueur évaporée laisse déposer un corps cristallin, en même temps que les eaux-mères contiennent une huile brune à odeur rappelant celle de l'acétylacétone chlorée.

Le produit cristallisé répond à la formule $C^{10}H^{14}S^2O^4$. Les cristaux sont orthorhombiques très-biréfringents. Il est complètement insoluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool, mais il se dissout bien dans l'éther, la benzine, et surtout le chloroforme. Il fond à 90°-91°.

Il présente le phénomène de la surfusion. Chauffé fortement à l'air libre, il se décompose sans entrer en ébullition. L'acide azotique fumant l'attaque avec énergie ; par l'action du permanganate de potasse, il donne naissance à un dérivé cristallisé.

Ce corps donne des composés métalliques. Son dérivé sodé répond à la formule $C^{10}H^{12}Na^2S^2O^4$. Ce composé est très soluble dans l'eau, se décomposant à la température d'ébullition. Il cristallise péniblement en petits groupements mamelonnés. On peut préparer un dérivé cuprique, en faisant la double décomposition entre le sel sodique et l'acétate de cuivre. Il est sous forme d'une poudre amorphe d'un beau vert soluble dans le chloroforme et cristallisable, quoique difficilement, en petits octoèdres ; il répond à la formule $C^{10}H^{12}CuSO^4 + 4H^2O$.

La dithioacetylacétone donne en solution alcoolique une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer.

En traitant la benzoylacétone comme l'acétylacétone, on obtient une huile brun acajou très visqueuse, d'où l'on peut isoler des cristaux de dithiobenzoylacétone. Ce corps présente des propriétés analogues à celles de la dithioacétylacétone.

— Sur le dosage du glucose par les liqueurs cupro-alcalines. Note de M. Fernand Gaud.

Dans les dosages du glucose par les liqueurs alcalines de cuivre, il y a une double réaction qui se passe, l'une provenant de l'action de l'alcali sur le glucose, l'autre de l'oxydation de ce dernier par l'oxyde de cuivre. En conséquence, il résulte de ce fait une erreur variant régulièrement avec la concentration de la liqueur glucosique. Est-ce pour cela que l'on opère toujours avec des solutions à peu près au même titre (0,5 à 1 0/0). Il faut donc faire d'abord un essai approximatif. Pour remédier à cela, l'auteur propose les deux formules suivantes :

$$y = -0.00004801\ x + 0.02876359\ x^2$$
$$0.02876\ x - 1.00004801\ x + 0 = 0$$

La première exprimant l'erreur en fonction du titre exact, permettant le calcul d'analyse, en introduisant le titre expérimental. Cependant, on peut éviter cette cause d'erreur, en employant une liqueur alcalinisée par l'ammoniaque, au lieu d'employer la soude ou la potasse. On dissout 34 gr. 65 de sulfate de cuivre dans une quantité suffisante d'eau et on ajoute de l'ammoniaque pour compléter 1000 cc.

— Sur le goudron de pin. Note de M. Renard.

Outre l'hydrocarbure déjà signalé, le goudron de pin contient un hydrocarbure bouillant à 250-288°. On le purifie par ébullition avec du sodium, puis par un lavage à l'eau et distillation par du sodium. Il se présente sous forme d'un liquide incolore bouillant à 254-257°. Sa densité à 0° est égale à 0,949. Il n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Son indice de réfraction = 1.507. Il répond à la formule $C^{14}H^{22}$. Exposé à l'air, il brunit rapidement. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui. Avec le brome, il donne un tétrabromure cristallisé $C^{14}H^{18}Br^4$; en solution sulfocarbonique un bibromure instable $C^{14}H^{22}Br^2$. L'acide azotique produit un dérivé nitré $C^{14}H^{20}$ (AzO^2). Traité par deux fois son volume d'acide sulfurique ordinaire, il donne un dérivé sulfoné et des polymères qui, soumis à l'action de la vapeur d'eau, abandonnent un carbure volatil bouillant à 250-260°. Ce dernier, soumis à l'action de l'acide sulfurique fumant, laisse une partie inattaquée bouillant de 250 à 253° et répondant à la formule $C^{14}H^{26}$. L'acide nitrique fumant est sans action sur lui ; il en est de même du brome. Il présente tous les caractères d'un carbure saturé. Quant à l'acide sulfonique on l'isole en le transformant en sel ammoniacal que l'on sépare par le sel marin.

Cet acide forme un produit gommeux soluble dans l'eau, l'alcool pur décomposé par HCl, l'éther ; les acides sulfurique, chlorhydrique et le sel marin le précipitent de sa solution aqueuse. Enfin, si au lieu d'acide sulfurique pur on emploie un mélange d'acide et d'alcool, on voit se développer, en chauffant une coloration bleue très nette, caractéristique d'après Maquenne, des hydrures aromatiques.

D'après toutes ces propriétés, le nouvel hydrocarbure $C^{14}H^{22}$ peut être considéré comme du bihepténylе $C^7H^{11} - C^7H^{11}$, car il donne de l'heptine quand on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge sombre ; or l'heptine étant un tétrahydrure de tolyle, le carbure $C^{14}H^{22}$ sera l'octohydrure de bitolyle $(C^7H^7 - H^4$ $(C^7H^7 - H^4)$. Cette formule rend bien compte de sa transformation en carbure saturé ou dodécahydrure de bitolyle $(H^6 - C^7H^7) - (H^6 - C^7H^7)$ par fixation de 4 atomes d'hydrogène.

— Action des sables et des eaux du Sahara sur les ciments de chaux hydrauliques. Note de M. Jules Perret.

La présence d'une forte proportion de sulfate de chaux dans les sables et les eaux du Sahara est des plus nuisibles à la qualité et à la conservation des ciments préparés dans cette région, par suite de la formation probable de sulfoaluminate ou sulfosilicate colorés qui les font se désagréger facilement. Il convient donc d'apporter le plus grand soin dans le choix de ces deux éléments pour la fabrication des ciments.

— Sur l'origine homarienne des crabes (Brachyures). Note de M. E. L. Bouvier.

— Sur une maladie des *ailantes* dans les parcs et les promenades de la ville de Paris. Note de M. Mangin.

Cette maladie semble due à une accumulation de gomme dans les vaisseaux dus à l'aération insuffisante des racines et au défaut de nutrition. Il y a aussi un champignon qui pénètre dans le bois, mais son espèce n'a pu être encore déterminee.

Séance du 22 octobre. — Vérifications expérimentales de la théorie des déversoirs à nappes noyées en dessous ou adhérentes : vérifications relatives au débit et à la contraction inférieure ; par M. J. Boussinesq.

— MM. Cornu et Sarrau sont désignés par l'Académie pour faire partie du conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique.

— M. A. Trillat adresse, au nom de la maison étrangère qui l'a appointé en France, une réclamation de priorité, au sujet des procédés de désinfection par les vapeurs de formol.

— M. Ed. Schneider adresse un Mémoire intitulé : « Hypothèse cosmogonique atomique ».

— M. Edw. Pynchon adresse, de Chicago, une Note relative à l'emploi des explosifs pour la propulsion des aérostats.

— Sur les pôles de rotation de Vénus. Note de M. C. Flammarion.

Il est facheux que M. Flammarion, qui s'est construire à Juvisy un observatoire, par des esprits simples devant lesquels il faisait tourner des tables, n'invoque pas d'autres esprits pour savoir ce qui se passe dans *Mars* et dans *Vénus*. Ses communications fantasmagoro-astronomiques ne pourraient qu'y gagner, et l'Académie ferait l'économie des planches gravées de cet amateur, arrivé à la période des hallucinations de la vue, ce qui est malencontreux pour un observateur. Tout le monde sait que M. Flammarion est venu se loger près de l'Observatoire de Le Verrier, afin de se faire passer à l'etranger pour un astronome... en titre. Aussi, journellement le facteur doit-il présenter à son véritable domicile les missives qu'il se fait adresser à l'Observatoire.

— Variation du niveau de l'eau dans un bassin communiquant avec un port à marée. Note de M. A. de Saint-Germain.

— Force agissant à la surface de séparation de deux diélectriques. Note de M. H. Pellat, transmise par M. Potier.

— Recherches expérimentales sur le point de congélation des différents mélanges d'alcool et d'eau ; par M. Raoul Pictet.

Les expériences faites sur la cristallisation de substances mélangées liquides nous ont prouvé que les lois physiques de ces phénomènes sont fort complexes.

Les attractions moléculaires de groupes d'atomes, pour former les cristaux, sont souvent en lutte avec l'*affinité* qui réunit quelques éléments de ces molécules elles-mêmes, et l'on assiste, au moment de la cristallisation, à une somme d'actions et de réactions intérieures, dont la valeur intégrée seule est connue par le calorimètre.

Nous avons entrepris de démêler ces phénomènes concomitants ou successifs, en nous servant de séries méthodiquement formées de *mélanges divers*, et de fixer les variations du point de cristallisation de ces mélanges, suivant les proportions de tel ou tel constituant. En même temps, nous analysons, par les procédés chimiques, le cristal formé et l'eau-mère dont on le retire. Les résultats expérimentaux sont traduits par des courbes qui révèlent assez exactement ce qui se passe.

Nous avons commencé ces recherches, il y a bien des années, par les solutions de *sucrate de strontiane*, dont la décomposition par cristallisation a donné lieu à une grande exploitation industrielle; nous reprenons maintenant ce sujet pour en fixer tous les termes le plus exactement possible et généraliser la loi de ces phénomènes qui ont passé si longtemps pour exceptionnels. Nous parlerons ici spécialement des mélanges d'*alcool éthylique* et d'eau, et de la cristallisation de ces mélanges progressifs.

Suit le détail des expériences auxquelles l'auteur s'est livré.

— Etude des combinaisons de l'anhydride fluorhydrique avec l'eau. Note de M. R. Metzner.

On sait que l'acide fluorhydrique anhydre a été refroidi par Gore à 35° au-dessous de zéro, sans présenter trace de solidification. Quant à l'acide hydraté, Gay-Lussac et Thenard l'ont refroidi à — 20° sans pouvoir en séparer l'hydrate cristallisé. Dans le but d'obtenir ces hydrates, j'ai été amené à examiner comment se comporte l'acide fluorhydrique à divers degrés de concentration, quand on le soumet au refroidissement.

L'acide anhydre ne se congèle pas à — 70°, dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; si l'on ajoute de l'eau, de manière à avoir une liqueur contenant 70 °/₀ d'acide anhydre, on constate qu'elle résiste également au froid de — 70° ; mais si, par des additions d'eau successives, on arrive à l'acide pur du commerce (celui que nous avons employé contenait 43,4 °/₀ d'acide anhydre), on s'aperçoit que, vers — 45°, il commence à se former au fond du vase de platine dans lequel on opère, de petites, masses dures opalines dont le volume augmente lentement et qui envahissent graduellement tout le liquide : ce fait semble indiquer l'existence d'un ou de plusieurs hydrates d'acide fluorhydrique.

Si, dans l'acide à 70 °/₀ refroidi vers — 70°, on laisse tomber un peu de la masse solide précédente, celle-ci descend au fond et se dissout rapidement : la matière ne se congèle pas.

Avec un acide à 55 °/₀, refroidi lentement jusque vers — 45°, on voit le creuset se recouvrir d'une masse cristallisée transparente, tandis qu'à la surface flottent des parcelles cristallines qui s'accroissent et ne tardent pas à constituer des houppes très belles, formées de petits cristaux prismatiques tronqués au sommet ; elles tombent au fond du liquide quand leur poids est devenu suffisant, mais le liquide ne se solidifie pas en entier : au bout d'un quart d'heure il reste encore du liquide non congelé, et l'on peut alors extraire les cristaux et les sécher entre des plaques de mousse de platine préalablement refroidies à — 50°. On détermine leur composition, en les faisant tomber dans un poids connu d'eau et dosant le fluor par les méthodes connues. On reconnait ainsi qu'ils contiennent exactement 52,3 pour 100 d'acide anhydre, ce qui correspond à la formule HFl, H^2O.

Cet hydrate est d'ailleurs caractérisé par son point de fusion : si, en effet, on place un thermomètre paraffiné au milieu de la matière solide et qu'on laisse la fusion se faire tranquillement, la température se maintient à — 35° avec une fixité remarquable, pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Les cristaux fument à l'air ; ils sont très solubles dans l'acide concentré et froid, ce qui explique comment il n'est pas possible de les préparer avec cet acide.

Leur densité n'a pas été mesurée ; mais, comme nous l'avons dit, les cristaux déposés dans de l'acide concentré gagnent le fond du liquide ; ils sont donc plus lourds. Il en est encore de même quand on les dépose dans de l'acide du commerce, qui correspond à peu près à HFl, $2H^2O$, et dont la densité est 1,15 : leur densité est, par suite, supérieure à ce nombre.

Remarquons, en passant, que celle de l'acide anhydre étant 0,988, les mélanges d'eau et d'acide fluorhydrique présentent un maximum de contraction, auquel correspond peut-être l'hydrate à une molécule d'eau.

L'hydrate fondant à — 35° est encore solide à cette température ; cependant il ne se sépare pas des liqueurs mères, dans lesquelles il reste en saturation jusqu'à une température bien inférieure : si, en effet, après avoir refroidi vers — 60° un liquide contenant 70 pour 100 d'acide anhydre, on lui ajoute de l'eau goutte à goutte, en agitant de manière à éviter que la température ne s'élève, on ne voit rien se former tout d'abord ; mais, à un moment donné, la dernière goutte d'eau ajoutée donne naissance à quelques cristaux, et ceux-ci provoquent la cristallisation de proche en proche, si bien qu'on voit se former une quantité de houppes, qui deviennent encore plus nombreuses quand on agite le liquide pour favoriser son contact avec les cristaux déjà formés. Il y a là un phénomène bien net de sursaturation de l'hydrate ; d'ailleurs, quand on refroidit de l'acide du commerce, on peut l'amener à — 48° sans déterminer la solidification, qui se produit brusquement par l'introduction d'un cristal.

En s'appuyant sur les résultats que donnent les acides chlorhydrique et bromhydrique, on admet en général l'existence d'un autre hydrate d'acide fluorhydrique, correspondant a HFl, $2H^2O$: quand on distille des solutions plus concentrées ou plus étendues, l'une perd de l'acide anhydre, la seconde de l'eau et, finalement, le liquide qui distille offre une composition que la formule précédente représente sensiblement.

L'auteur a essayé de préparer ce second hydrate en refroidissant l'acide du commerce, dont la composition est très voisine de la sienne ; il se forme, au fond du vase, de petites masses opalines qui se développent peu à peu de manière à envahir tout le liquide, et celui-ci se transforme bientôt en une masse solide qui adhère fortement aux parois du creuset de platine ; on peut dépouiller cette matière de son eau mère, en l'écrasant sur du papier filtré qu'elle attaque peu, refroidi à — 50°. L'analyse montre que sa composition est peu différente de celle du liquide qui lui a donné naissance : avec l'acide à 43,4 par exemple, j'ai trouvé dans la masse solide 43,1 d'acide anhydre. Cette matière ne présente pas trace de cristallisation ; elle ne fond pas à une température constante ; tout porte à penser qu'elle est constituée par de l'hydrate à une molécule d'eau, empâté dans de la glace et formant une masse opaline plus ou moins homogène.

En se servant de liqueurs contenant une moindre proportion d'anhydride, on obtient, par refroidissement, des masses butyreuses ayant la composition du liquide qui leur a donné naissance, mais n'ayant ni forme cristalline propre, ni point de fusion défini.

L'auteur croit pouvoir conclure, de l'ensemble de ses recherches, que l'acide fluorhydrique ne forme, dans les conditions de mes expériences, que l'hydrate à une molécule d'eau HFl. H^2O.

— Recherches sur les sulfates mercuriques. Note de M. Raoul Varet.

L'auteur a poursuivi ses recherches sur les sels de mercure, en déterminant les principales données thermochimiques relatives au sulfate neutre de mercure, ainsi que les données concernant le sulfate tribasique qui prend naissance dans l'action de l'eau sur ce sel, et les réactions qui en déterminent la formation. Voici ses conclusions :

I. J'ai mesuré la chaleur de formation, jusqu'ici inconnue, du sulfate de mercure.

« II. Dans l'action de l'eau sur le sulfate de mercure, de toutes les réactions possibles, c'est celle qui dégage le plus de chaleur qui se produit. Ce qui explique pourquoi ce sel est décompose par l'eau en acide libre et sel basique, réaction exothermique, tandis qu'elle serait endothermique avec les sels alcalins ou métalliques que l'eau ne décompose pas.

« III. Tandis que l'acide sulfurique, opposé à l'acide cyanhydrique vis-à-vis de la potasse, le déplace dans la dissolution même et sans précipitation, avec un dégagement de chaleur de + 25^{Cal},4 qui répond à la prépondérance thermique du premier acide vis-à-vis de cette base, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure, c'est l'acide cyanhydrique, même très étendu, qui déplace complètement l'acide sulfurique, avec mise en liberté de 23^{Cal},5. Ce renversement des réactions ordinaires,

entre l'acide cyanhydrique et l'acide sulfurique, est précisément le même que celui qui existe entre l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique ; il s'explique de la même manière, par la prépondérance thermique de l'acide cyanhydrique.

« IV. L'acide sulfurique est également déplacé, d'une manière complète ou sensiblement, par l'acide chlorhydrique dans le sulfate de mercure. Et ce phénomène s'explique de la même manière.

« Toutes ces réactions inverses des phénomènes ordinaires sont des conséquences du principe du travail maximum et en fournissent de nombreuses et remarquables confirmations. »

— Le vermillon d'antimoine n'est pas un oxysulfure. Note de M. H. Baubigny.

— Nitrosalicylates de bismuth. Note de M. H. Causse.

La double décomposition qui a lieu entre un salicylate soluble et le nitrate de bismuth, double décomposition qui engendre du salicylate de bismuth insoluble, est le plus souvent incomplète ; à moins de neutraliser le liquide par un alcali ; il reste toujours une faible quantité des composés.

Les eaux-mères deviennent le siège d'une réaction, dont l'effet est différent suivant la concentration, mais dont la cause réside dans la formation d'un nitrosalicylate de bismuth. Tantôt elles abandonnent de longues aiguilles blanches et soyeuses, tantôt un précipité cristallin de couleur variant du jaune a l'orangé.

Au cours de ses recherches sur le salicylate de bismuth, l'auteur avait fréquemment observé qu'il se colorait en rouge, coloration attribuée à la présence du fer.

De ses recherches précédentes, il résulte que, même en solution étendue, l'acide nitrique combiné à l'oxyde de bismuth transforme l'acide salicylique en acide β-nitrosalicylique, susceptible de donner une série de sels dont l'aspect varie avec la composition. Cette propriété, l'acide nitrosalicylique semble la devoir à la présence du groupe AzO^2 dans sa molécule ; il se passe ce qui a lieu d'ordinaire pour les autres composés nitrés : la fonction phénolique se trouve exaltée, son aptitude à la combinaison, rendue par là plus grande, explique l'existence d'une série de composés que jusqu'ici on n'a pu obtenir avec l'acide salicylique. Quant à la coloration rouge du salicylate de bismuth qu'on supposait être due à la présence du fer, il est difficile de l'attribuer à un salicylate de ce métal. Elle est due à un nitrosalicylate. Si l'on fait évaporer au bain-marie un mélange de sous-nitrate de bismuth cristallisé et de salicycate de sodium, vers la fin de l'opération, la masse pâteuse s'échauffe, dégage de la vapeur nitreuse, et en quelques minutes le tout se colore en rouge ; dans ce cas, la teinte est évidemment provoquée par la formation du nitrosalicylate de bismuth.

— Glandes salivaires des Apinœ. Note de M. Bordas.

— Sur une chenille inédite, dévorant les feuilles et les fruits du figuier, dans l'arrondissement de Puget-Théniers. Note de M. Decaux.

Le papillon, qni est crépusculaire, apparaît vers le 15 juin ; en Corse, on trouve de jeunes chenilles au commencement de juillet ; généralement, on rencontre sur le dessus de la feuille, deux, trois ou quatre chenilles réunies soas une légère toile composée de fils de soie blanche d'une grande finesse, qu'elles ont confectionnée en commun. Elles se nourrissent du parenchyme de la feuille, ne laissant que les nervures. Les feuilles ainsi mutilées ne tardent pas à jaunir puis à se dessécher.

Lorsque les chenilles sont nombreuses, comme elles se sont montrées cette année dans l'arrondissement de Puget-Théniers, elles s'attaquent aussi aux fruits dont elles dévorent la partie verte, par bandes de 2 millimètres à 3 millimètres, allant de la queue à l'ombilic. Les fruits ainsi détériorés ne profitent plus et finissent par tomber avant la maturité.

Vers le 5 août, en Corse, la chenille arrivée à tout son développement, se suspend à un fil et se laisse descendre à terre pour aller se transformer au pied de la plante ; elle ne fait pas de cocon proprement dit ; elle se contente de réunir quelques débris de feuilles ou autres détritus, qu'elle lie avec des fils de soie : c'est dans cet abri ou cocon grossier qu'elle passe l'hiver sous la forme de chrysalide.

En captivité, une chenille a opéré sa transformation entre les plis d'une feuille de papier ; une toile serrée, composée de fils de soie blanche de 4cm,5 de long, retient fortement les deux parties de la feuille. Ce cocon, commencé le 14 août, a donné l'éclosion du papillon dans la matinée du 4 septembre.

L'hypothèse de deux générations par an est assez probable dans le Midi ; la première en avril, la seconde en juin et juillet. Les chenilles écloses en septembre meurent avant d'arriver à leur entier développement.

— Sur le mécanisme de la respiration végétale. Note de M. L. Maquenne.

— La station du Schweizersbild. Note de M. Nuesch.

— Trois coupes géologiques du Congo français. Note de M. Maurice Barrat.

— Dernières recherches géologiques dans l'Altaï. Note de M. Vénukoff, présentée par M. Daubrée.

— Mouvements de rotation observés dans une ascension aérostatique. Note de M. Vénukoff, présentée par M. Faye.

— M. Léopold Hugo adresse une Note : « Sur le symbolisme de la sphère à méridiens chez les anciens Perses. »

M. L. Labaume adresse une Note : « Sur les taches solaires. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

TRENTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME VIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 636 DÉCEMBRE Année 1894

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par M. Frédéric Reverdin.

Depuis notre dernière Revue (1), l'*Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation* a introduit dans le commerce un certain nombre de matières colorantes nouvelles, parmi lesquelles nous citerons par ordre chronologique : l'orangé brillant G, le bleu solide 6 B, le noir Columbia B, le bleu Chicago 4 B, l'éosamine B et le bleu de Chicago RW.

L'*Orangé brillant G* est livré dans le but de fournir une marque plus rougeâtre que l'orangé de toluylène dont nous avons parlé précédemment, et auquel il ressemble beaucoup par ses propriétés, telles que la solidité à l'air, au lavage et aux acides. Il a aussi la propriété de teindre dans les étoffes mélangées mi-laine, mi-soie, etc., les fibres animales en une nuance plus claire et plus jaunâtre que les fibres végétales.

L'orangé brillant G se fixe sur coton en bain bouillant additionné de 15 à 20 grammes de sel de Glauber, et de 3 à 5 grammes de savon, ou 1 à 2 grammes de cristaux de soude par litre d'eau.

On teint la laine dans un bain bouillant additionné de 5 à 10 grammes de sel de Glauber.

Avec 2 °/₀ de matière colorante, on obtient une nuance déjà bien nourrie.

Le *Bleu solide 6 B* de la même maison est une matière colorante spécialement destinée à la teinture de la laine, et qui rentre dans le groupe des indulines.

On l'emploie en teinture au bouillon avec addition de 5 à 15 °/₀ d'oxalate d'ammoniaque qu'on peut remplacer par d'autres sels d'ammoniaque tels que le sulfate ou l'acétate.

Si l'on teint avec du bisulftate de soude, ou du sel de Glauber et de l'acide sulfurique, les fabricants recommandent, pour éviter une teinture inégale, de faire bouillir auparavant la laine en bain additionné de 6 à 8 °/₀ de bisulfate de soude ou 10 °/₀ de sel de Glauber et 2 °/₀ d'acide sulfurique, puis d'introduire la dissolution de la matière colorante, et seulement après le reste de la quantité voulue de bisulfate de soude ou d'acide, pour que le bain s'épuise complètement.

Les nuances obtenues avec ce produit seraient plus pures et plus verdâtres qu'avec les autres indulines.

Avec 1/10 °/₀ de matière colorante, on obtient une nuance claire, mais tout à fait verdâtre, tandis qu'avec 1 à 3 °/₀ de produit, on obtient des nuances déjà fort nourries et d'une grande vivacité.

L'*Actien-Gesellschaft* a encore augmenté sa série de couleurs noires substantives par une nouvelle marque qu'elle vend sous le nom de *Noir Columbia B*, et qui s'emploie de la même manière que les marques dont il a été question dans nos précédentes revues.

Ce noir, dont la nuance très légèrement brunâtre peut être remontée avec une très petite quantité de bleu méthylène pour le coton, ou de bleu alcalin pour les tissus mi-laine, s'emploiera avec avantage pour les tissus mélangés laine et coton, ou soie et coton, sur lesquels il se fixe d'une manière égale.

Avec 5 à 6 °/₀ de colorant, on obtient des nuances tout à fait foncées.

Les *Bleus Chicago* 4 B et RW de la même maison sont aussi des maières colorantes substantives destinées à compléter la série de ces produits.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, août 1894, p. 577.

La marque 4 B est aussi solide à la lumière que les marques 6 B et B précédemment introduites dans le commerce, et elle fournit de même que celles-ci une nuance plus verdâtre, et encore plus solide à la lumière par un traitement subséquent avec du sulfate de cuivre.

Lorsqu'on teint les étoffes mélangées avec le bleu Chicago 4 B, les fibres végétales prennent une nuance plus foncée que les fibres animales.

Les nuances obtenues sont verdâtres.

La marque RW est un bleu de nuance rougeâtre, qui fournit sur laine une teinture égale d'une nuance presque pareille à celle qu'elle fournit sur le coton, ce qui la distingue de la marque R, qui n'est guère propre qu'à la teinture du coton et des fibres végétales. Ce produit est donc spécialement intéressant pour la teinture des tissus mi-laine. Il fournit par un traitement subséquent des teintures avec 3 °/₀ de sulfate de cuivre sur bain frais à 70-80° des nuances plus verdâtres, très solides à la lumière.

Enfin, le bleu Chicago RW se prête bien aux mélanges avec les autres couleurs substantives dont la solidité à la lumière est aussi augmentée par le traitement au sulfate de cuivre.

La création la plus récente de l'*Actien-Gesellschaft*, introduite dans le commerce en octobre 1894, est une nouvelle matière colorante azoïque à laquelle elle a donné le nom d'*éosamine B* pour rappeler qu'elle fournit en nuance claire une teinture se rapprochant de celle qu'on obtient avec les éosines de marques bleuâtres. Ce nouveau produit, spécialement destiné à la teinture de la laine et de la soie, s'emploie de la même manière que les ponceaux et les écarlates, c'est-à-dire en bain bouillant additionné de bisulfate de soude, ou de sel de Glauber et d'acide sulfurique.

L'éosamine B égalise très bien et fournit des nuances très solides à la lumière ; avec 3 °/₀ de matière colorante, on obtient une nuance fort nourrie.

Les fabricants recommandent d'en opérer la teinture en cuves de bois, le cuivre rendant les nuances un peu ternes et trop bleuâtres.

Les *Farbenfabriken vormals Friedr-Bayer et C°* ont introduit dans le commerce, depuis notre précédente Revue, le noir diazoïque H, le bleu diazoïque, les bleus de Chicago B et R, l'orangé TA et l'orangé brillant G, le noir foncé direct T et le noir bleu direct B, ainsi que le bleu turquoise BB.

Le *Noir diazoïque H* appartient à la série des matières colorantes diazotables sur la fibre qu'on développe avec le β-naphtol, il fournit un noir foncé bleuâtre.

Il en est de même du *bleu diazoïque*. Ce dernier fournit sur coton une nuance violet-rouge qui couvre bien ; après l'avoir diazoté sur la fibre et développé avec le β-naphtol ou d'autres développateurs appropriés (développateur A de la maison F. Bayer et C°), il se transforme en un bleu rougeâtre de nuance pure. Ce bleu possède les mêmes qualités au point de vue de la solidité que les autres couleurs diazotables sur la fibre ; sa résistance au lavage égale celle de la diazurine et des autres bleus obtenus de la même manière.

Il se prête bien aux rongés, soit qu'on emploie le sel d'étain, soit qu'on emploie le zinc en poudre.

Le bleu diazoïque peut aussi être utilisé pour la teinture de la soie.

Les *Bleus de Chicago B et R* de la même maison, fixés sur coton en bain bouillant additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et de 2 °/₀ de savon, fournissent des nuances bleu foncé solides aux alcalis, aux acides, etc.

Ils se fixent sur laine en bain bouillant additionné de 5 °/₀ de sel marin ou de 5 °/₀ d'acétate d'ammoniaque.

Lorsqu'on teint les tissus mi-laine ou mi-soie en bain faiblement alcalin avec les bleus de Chicago, ces matières colorantes et spécialement la marque B se fixent exclusivement sur le coton ; la soie et la laine restent absolument blanches.

Ces matières colorantes peuvent être rongées, soit à la poudre de zinc, soit à l'acétate d'étain.

L'*Orangé TA* et l'*Orangé brillant G* de F. Bayer et C° sont deux nouveaux produits appartenant à la série des colorants substantifs, qui sont spécialement recommandés pour la teinture des tissus mi-laine, qu'on opère en bain bouillant additionné de sel marin. Les teintures ainsi obtenues sont assez solides au lavage et complètement à la chaleur ; par contre, elles résistent faiblement aux acides, aux alcalis et au chlore. Les nuances sont jaune et rouge orangé d'une grande vivacité.

Le *Noir foncé direct T* et le *Noir bleu direct B* de la même maison sont aussi, comme l'indiquent leurs noms, des matières colorantes substantives.

Leur solidité aux acides et aux alcalis permet de les employer avec avantage dans la teinture du coton ponr remplacer le bois de Campêche. Ces matières colorantes peuvent être nuancées, soit avec les rouges pour coton, soit avec les couleurs basiques telles que le bleu

de méthylène, etc. Elles se fixent sur laine, et peuvent être recommandées pour la teinture des tissus mi-laine, car elles tirent d'une manière égale sur la laine et le coton.

Les teintures obtenues avec ces produits résistent à l'action du frottement et de la transpiration.

Le *Bleu Turquoise BB* est un complément de la marque G précédemment introduite dans le commerce par F. Bayer et Cº ; il fournit une nuance plus bleue et absolument pure ; il tire lentement sur la fibre et égalise bien.

Il se fixe sur coton mordancé au tannin et à l'émétique, et sa dissolution doit être faite en introduisant la matière colorante dans l'eau tiède additionnée d'une petite quantité d'acide acétique.

Cette matière colorante se prête bien aussi à la teinture de la soie, ainsi qu'à celle des tissus mi-coton et mi-soie ; elle est spécialement recommandable pour l'impression sur soie pour les articles avec réserve grasse, car elle se fixe très bien à froid sur la soie.

Les teintures résistent bien à l'action des alcalis, des acides et de la transpiration ; elle est, par contre, moins solide vis-à-vis le chlore.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a développé la fabrication de ses couleurs diamines bien connues, par l'introduction de plusieurs articles nouveaux tels que le *noir mi-laine A*, l'*orangé diamine D*, et les *Bordeaux diamine B à S*.

Le *Noir mi-laine A* possède la qualité de teindre en même temps les fibres animales et végétales ; il fournit sur tissu laine et coton un beau noir uni par teinture directe sur un seul bain ; il se combine bien avec le violet formyle pour donner un bleu foncé, avec le brun diamine H et le jaune indien G pour brun foncé, et avec le noir diamine MG et le vert diamine B pour vert foncé.

On teint avec le noir mi-laine A en bain bouillant additionné de 30 grammes de sulfate de soude par litre, et on laisse refroidir pendant une 1/2 heure jusqu'à 60° environ. Pour les tissus contenant la laine renaissance avec chaîne coton, les fabricants recommandent d'ajouter, outre le sulfate de soude, 50 à 75 grammes de carbonate de soude par 100 litres de bain.

Pour les tissus laine ou laine et soie, on recommande d'aciduler très légèrement le bain.

Cette matière colorante a plus d'affinité pour le coton en présence des alcalis et à basse température, la laine absorbe au contraire plus de couleur par un bouillon prolongé.

L'*Orangé-Diamine* D se fixe sur coton en bain bouillant additionné de 30 °/₀ de sel marin ou de sulfate de soude ; on peut en outre le diazoter et le développer sur la fibre par le procédé habituel, il se mélange bien aux autres couleurs diazotables.

Il donne la même nuance que la marque G, précédemment introduite dans le commerce, mais il teint la soie presque autant que le coton, ce qui n'est pas le cas de la marque G, préférable pour la teinture des tissus mi-soie.

Les *Bordeaux-Diamine* B et S se fixent sur coton au bouillon dans un bain renfermant 5 °/₀ de carbonate de soude et 15 °/₀ de sulfate de soude, ou seulement 20 °/₀ de sulfate de soude. La marque B est très solide au lavage et à la lumière ; la marque S l'est moins, mais elle résiste mieux à l'action des acides. La première résiste à l'action du fer chaud, tandis que la seconde jaunit légèrement quoique la nuance primitive revienne par le refroidissement.

La marque B a plus d'affinité pour le coton et pour la soie que la marque S. Enfin, la première est préférable pour la teinture de la laine en bain additionné de 10 °/₀ de sulfate de soude et 5 °/₀ d'acétate d'ammoniaque, puis après une 1/2 heure d'ébullition, de 5 °/₀ d'acide acétique. Elle est aussi préférable pour la teinture de la soie.

Les nuances obtenues avec 3 °/₀ de colorant sont fort nourries.

La *Manufacture Lyonnaise* a encore introduit récemment une *Cochenille brillante 2 R* et *4 R*, un *Orangé au tannin R*, et un *Violet Formyle S, 4 B* qui appartiennent à d'autres classes de couleurs que les précédentes.

La *Cochenille brillante 2 R et 4 R* est destinée à la teinture de la laine, sur laquelle ces marques fournissent des nuances d'une grande pureté et d'un éclat supérieur à celui qu'on obtient avec les ponceaux ; les nuances obtenues se rapprochent sensiblement de celles de la cochenille naturelle, elles résistent au lavage, et surtout à l'action de la lumière.

On teint au bouillon avec addition de 10 °/₀ de bisulfate de soude, et l'on obtient avec 3 °/₀ de colorant des nuances riches d'un fort bel éclat.

L'*Orangé au tannin* R se livre en pâte, et il est destiné à la teinture du coton mordancé au tannin et à l'émétique. Les fabricants le recommandent spécialement pour l'impression des cotons, cette industrie ne possédant pas encore un orangé basique donnant de bons résultats.

Ils fournissent dans ce but la recette suivante :

120 gr. orangé au tannin R en pâte.
150 gr. acide acétique à 6° Bé.
et 2 litres 1/2 épaississant.

On fait bouillir, et on ajoute après refroidissement.

210 gr. tannin. } dissous d'avance.
210 gr. acide acétique. }

Après l'impression, on vaporise en ayant soin que la vapeur ne soit pas trop humide, on passe en tartre émétique, et on savonne.

L'orangé R au tannin peut facilement être rongé à blanc avec le sel d'étain, ou avec la poudre de zinc.

Le *Violet Formyle* S, 4 B est un fort beau produit, qui possède au dire des fabricants sur les marques connues de violet acide bleuâtre, l'avantage d'une résistance remarquable aux alcalis.

On teint la laine ou la soie en bain acide par le procédé habituel, et les teintures obtenues sont d'une grande vivacité.

Le violet formyle teint également la laine chromée, ce qui permet de le combiner aux bois de teinture et aux couleurs d'alizarine, il se mélange aussi, cela va sans dire, avec les autres colorants acides.

Nous avons sous les yeux un fort beau carnet d'échantillons préparé par la *Manufacture Lyonnaise* pour la *Chapellerie*; ce carnet est accompagné d'une notice renfermant toutes les indications nécessaires pour la teinture en chaudière et la teinture à la foule des chapeaux en laine et des chapeaux en poil, nous ne croyons pouvoir mieux faire que de signaler cette notice à ceux de nos lecteurs que ce sujet intéresse spécialement.

Nous avons encore à signaler un nouveau produit, fort intéressant fabriqué par la maison *Durand Huguenin et C°*, à Bâle, et vendu sous le nom de *Gallazine* A.

La *Gallazine* A qui a été découverte par M. Ch. de la Harpe, l'un des chimistes de la maison Durand Huguenin et C°, est destinée à la teinture de la laine et du coton mordancé au chrome.

Elle fournit sur laine ordinaire une nuance bleue, et sur laine chromée un bleu violacé nourri. Les teintures obtenues sur laine chromée sont très solides au savon et au foulon, assez solides à la lumière.

On teint la laine ordinaire avec la Gallazine A, dans un bain additionné de bisulfate de soude, et la laine chromée en présence d'acide acétique.

Pour le coton filé, on le mordance au bisulfite de chrome à 15° Beaumé pendant 12 heures, on dégomme en bain bouillant additionné de craie, on lave, et on teint en présence d'une très petite quantité d'acide acétique, en élevant la température du bain jusqu'à 80°.

Quant au coton en pièces, on peut le mordancer soit en le foulardant en bisulfite de chrome, soit en imprimant le bisulfite et vaporisant, puis on dégomme, et on teint comme ci-dessus.

Les nuances obtenues sont bleues et solides au savon.

La gallazine s'emploie sur soie de la manière suivante : on mordance la soie, en la laissant pendant 12 heures dans un bain de chlorure de chrome ou de bisulfite de chrome, on lave puis on passe en silicate de soude à 1 à 2° Beaumé, on lave complètement, et on savonne à ébullition dans un bain renfermant 10 grammes de savon par litre, on lave à fond, et on passe à froid en acide acétique faible.

On teint en entrant à froid dans un bain additionné de 2 °/₀ d'acide acétique, et on élève la température dans l'espace de 3/4 d'heure à l'ébullition qu'on maintient pendant une heure. On lave, on savonne à l'ébullition pendant 1/4 d'heure, on lave, on avive à l'acide acétique à 5 °/₀, on tord, et on sèche.

Les nuances obtenues sont bleues légèrement violacées, et solides au savon.

En teignant directement la soie non mordancée, on obtient une nuance plus bleue.

Pour la facilité des recherches, nous avons condensé, sous forme de Tableau, *à la page suivante* (885) les propriétés saillantes des colorants dont il vient d'être question dans le présent travail.

TABLEAU DES COLORANTS NOUVEAUX.

NOM COMMERCIAL	FABRICANT	ASPECT du produit	SOLUTION aqueuse	SOLUTION AQUEUSE ADDITIONNÉE			SOLUTION dans l'acide sulfurique
				d'acide chlorhydrique en excès	de soude caustique en excès	de carbonate de soude en excès	
Orangé brillant G	Actien-Gesellschaft für Anilin fabrication	Poudre jaune orange	Soluble en présence de Na^2CO^3	Précipite en flocons orange brun	Rougit puis précipite	Précipite en flocons orange jaune	Violet rouge
Bleu Chicago 4B	»	Poudre grise	Bleu	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Bleu vert
» RW	»	Poudre violet noir	»	Violet	Précipite en flocons bleus	Palit	»
Bleu solide 6B	»	Poudre bronzée	»	Pas de changement puis précipite	Violet rouge puis précipite	Violet	Bleu violacé
Noir Columbia B	»	Poudre noire	Gris verdâtre	Précipite	Violet rouge puis précipite	Violet sale	Violet bleu
Eosamine B	»	Poudre rouge	Rouge jaune à reflet violacé	Pas de changement	Pas de changement Le reflet devient plus faible	Pas de changement	Violet bleuâtre
Bleu diazoïque	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre brun noir	Violet rouge	Pas de changement puis précipite	Bleu puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Bleu de Chicago B	»	Poudre gris bleu	Violet bleu	Bleu puis précipite	Rougit puis précipite	Rougit légèrement puis précipite	Vert bleuâtre
» R	»	»	Violet	Bleu puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu verdâtre
Noir bleu direct B	»	Poudre brune	Brun rougeâtre	Violet puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement	Gris bleu
Noir foncé direct T	»	»	»	Violet puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement	Violet bleu
Bleu Turquoise BB	»	Poudre bleu bronzée	Bleu	Vert	Jaunit puis précipite	Pas de changement	Brun jaune
Gallazine	Durand Huguenin et C°	Pâte à 10 °/o	Bleu vif	Rouge	Violet	Violet	Bleu

SUR LA COMPOSITION ET LES EXIGENCES DES CÉRÉALES

Par **M. H. Joulie.**

(*Suite et fin*) (1)

Blés de printemps ou de mars.

On désigne ainsi les variétés qui, semées en mars, poussent assez rapidement pour mûrir à peu près en même temps que les blés d'automne. Ces blés ayant moins de temps pour tirer du sol les éléments qui leur sont nécessaires, ne réussissent que dans les terres riches et bien préparées. Leurs produits sont, en général, un peu moins élevés que pour les blés d'automne, toutes choses restant égales d'ailleurs. Ils méritent cependant une grande attention, car ils permettent d'obtenir des récoltes rémunératrices sur des terres occupées trop tardivement par la récolte précédente. pour qu'on ait pu les ensemencer en blé d'automne, ou sur des terres emblavées avant l'hiver, mais dont le blé a été plus ou moins détruit par la gelée, ou par toute autre cause.

Il importe, par conséquent, de connaître les exigences de ces blés, et de savoir dans quelle mesure elles s'éloignent ou se rapprochent de celles des blés d'automne.

Pour résoudre cette question, nous avons soumis à l'analyse 13 échantillons doubles (à floraison et à maturité) provenant, soit des cultures de M. de Vilmorin à Verrières, soit des fermes d'Arcy et de Mainpincien.

Parmi ces 13 échantillons, nous en trouvons 4, dont le rendement a dépassé 36 hectolitres à l'hectare; nous pouvons, par conséquent, les considérer comme types des blés de mars à rendement élevé, sous le climat des environs de Paris. Voici les chiffres qu'ils nous ont fournis :

	Numéros d'ordre	1	2	3	4	MOYENNE
	1° *Données culturales recueillies.*					
	Provenance.............	Mainpincien. 1882	Arcy. 1882	Arcy. 1886	Mainpincien. 1882	
	Variété................	Rouge.			Bleu.	
A floraison.	Tiges au mètre carré ...	743	653	460	503	590
A floraison.	Tige moyenne sèche ...	1g.087	1g.265	1g.277	1g 410	1g.260
A floraison.	Matière sèche à l'hectare.	8078k.	8265k.	6130k.	7095k.	7392k.
A maturité.	Tiges au mètre carré ..	565	653	380	487	519
A maturité.	Tige moyenne sèche....	1g.622	1g.802	1g.957	1g.710	1g.773
A maturité.	Grain sec par tige	0 542	0 567	0 665	0 515	0 572
A maturité.	Grain °/₀ de la récolte .	33.42	31.48	33.98	25.36	31.06
A maturité.	Poids de 1000 grains secs.	30g.66	30g.27	33g.69	30g 34	31g.24
A maturité.	Récolte sèche à l'hectare — Grain....	3066k.	2838k.	2527k.	2512k.	2730k.
A maturité.	Récolte sèche à l'hectare — Paille....	6105	6175	4910	5821	5750
A maturité.	Récolte sèche à l'hectare — Total....	9171	9013	7437	8333	8486
	2° *Résultats des analyses dans* 1,000 *kilos de matière sèche.*					
A floraison.	Azote	14k.08	14k.56	12k.70	13k.86	13k.80
A floraison.	Acide phosphorique	5 82	5 36	5 19	5 50	5 47
A floraison.	— sulfurique	4 84	4 95	5 10	5 10	5 00
A floraison.	Chaux..................	3 28	3 10	3 46	4 62	3 61
A floraison.	Magnésie	1 23	1 53	1 30	1 57	1 41
A floraison.	Potasse	17 71	29 00	21 85	33 64	25 55
A floraison.	Soude..................	0 39	0 57	1 55	0 63	0 78
A floraison.	Oxyde de fer	2 89	1 49	0 68	0 79	1 46
A floraison.	Silice	11 40	26 70	31 47	27 24	24 20
A maturité.	Azote	14 92	12 32	11 45	10 50	12 30
A maturité.	Acide phosphorique....	5 21	4 78	4 71	5 49	5 05
A maturité.	— sulfurique	4 68	3 88	4 89	5 11	4 64
A maturité.	Chaux..................	2 89	1 62	2 50	2 66	2 42
A maturité.	Magnésie...............	1 43	1 32	1 26	1 37	1 34
A maturité.	Potasse	7 76	8 16	8 20	10 72	8 71
A maturité.	Soude..................	0 85	0 44	0 92	0 64	0 71
A maturité.	Oxyde de fer	0 36	0 20	2 04	0 10	0 67
A maturité.	Silice.................	23 11	32 61	28 65	22 30	26 67
Dans le grain.	Azote	23 56	21 92	24 06	17 08	21 65
Dans le grain.	Acide phosphorique....	10 91	10 91	10 27	10 75	10 71
Dans le grain.	— sulfurique	4 28	4 17	4 37	4 16	4 22
Dans le grain.	Chaux..................	0 70	0 69	0 52	0 77	0 67
Dans le grain.	Magnésie...............	2 11	2 38	2 47	2 13	2 27
Dans le grain.	Potasse................	5 97	4 50	4 90	5 90	5 32
Dans le grain.	Soude	0 55	0 03	0 23	0 25	0 26
Dans le grain.	Oxyde de fer...........	0 22	0 20	0 18	0 20	0 20
Dans le grain.	Silice	1 08	1 06	1 06	1 05	1 06

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison de Septembre 1894, p. 641, d'Octobre, p. 731, de Novembre, p. 807,

ÉCARTS DE COMPOSITION DES BLÉS DE PRINTEMPS

		RICHESSE		ÉCARTS	ÉCARTS °/₀
		Minima.	Maxima.	absolus.	de la richesse maxima.
A floraison.	Azote	12.70	14.56	1.86	12.77
	Acide phosphorique	5.19	5.82	0.63	10.82
	— sulfurique	4.84	5.10	0.26	5.10
	Chaux	3.10	4.62	1.52	32.90
	Magnésie	1.23	1.57	0.34	21.66
	Potasse	17.71	33.64	15.93	47.35
A maturité.	Azote	10.50	14.92	4.42	29.62
	Acide phosphorique	4.71	5.49	0.78	14.22
	— sulfurique	3.88	5.11	1.23	24.07
	Chaux	1.62	2.89	1.27	43.94
	Magnésie	1.26	1.43	0.17	11.89
	Potasse	7.76	10.72	2.96	27.61
Dans le grain.	Azote	17.08	24.06	6.98	29.01
	Acide phosphorique	10.27	10.91	0.64	5.87
	— sulfurique	4 16	4.37	0.21	4.80
	Chaux	0.52	0.77	0.25	32.47
	Magnésie	2.11	2.47	0.36	14.57
	Potasse	4.50	5.97	1.47	24.62

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE

	Numéros d'ordre ...	1	2	3	4	MOYENNE
A floraison dans le même nombre de tiges qu'à maturité.	Poids de la récolte sèche	6141k.	8265k.	4853k.	6867k.	6531k.
	Eléments utiles contenus.					
	Azote	86k.47	120k.32	61k.63	95k.17	90k.90
	Acide phosphorique	35 74	44 29	25 18	37 76	35 74
	— sulfurique	29 72	40 91	24 75	40 02	33 85
	Chaux	20 14	25 61	16 78	31 72	23 56
	Magnésie	7 55	12 64	6 31	10 78	9 32
	Potasse	108 76	239 65	106 03	162 32	454 19
	Soude	2 39	4 71	7 52	4 32	4 73
	Oxyde de fer	17 74	12 31	3 30	5 42	9 69
	Silice	119 14	220 67	152 71	187 04	169 89
A maturité dans le nombre de tiges constaté.	Poids de la récolte sèche	9171k.	9013k.	7437k.	8333k.	8488k.
	Eléments utiles contenus.					
	Azote	136k.95	111k.97	85k.25	87k.50	105 42
	Acide phosphorique	47 80	43 50	35 09	45 74	42 93
	— sulfurique	42 91	34 99	33 38	42 58	38 46
	Chaux	26 57	14 73	18 64	22 19	20 53
	Magnésie	13 18	12 06	9 43	11 40	11 52
	Potasse	71 23	74 15	61 04	89 32	73 95
	Soude	7 85	4 03	6 86	5 34	6 02
	Oxyde de fer	3 29	1 79	15 18	0 86	5 23
	Silice	212 12	296 46	213 21	244 17	241 49
Dans le grain seul.	Poids de la récolte sèche	3066k.	2838k.	2527k.	2512k.	2736k.
	Eléments utiles contenus.					
	Azote	72k.23	62k.20	60k.80	42k.91	59 53
	Acide phosphorique	33 45	30 96	25 95	27 01	29 34
	— sulfurique	13 12	11 83	11 44	10 45	11 71
	Chaux	2 15	1 95	1 31	1 93	1 83
	Magnésie	6 47	6 75	6 24	5 35	6 20
	Potasse	18 30	12 77	12 38	14 82	14 56
	Soude	1 69	0 68	0 58	0 63	0 74
	Oxyde de fer	0 67	0 56	0 45	0 50	0 54
	Silice	3 31	3 00	2 68	2 64	2 91

MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS UTILES ENTRE LA FLORAISON ET LA MATURITÉ

Numéros d'ordre......		1	2	3	4	MOYENNE
Matière sèche à l'hectare...	à floraison	6141k.	8265k.	4853k.	6867k.	6531k.
	à maturité	9171	9013	7474	8333	8488
Azote....................	à floraison	86 17	120 32	61 63	95 17	90 90
	à maturité	136 95	111 97	85 25	87 50	105 42
Acide phosphorique.......	à floraison	35 74	44 29	25 18	37 76	35 74
	à maturité	47 80	43 50	35 09	45 74	42 93
— sulfurique	à floraison	29 72	40 91	24 75	40 02	33 85
	à maturité	42 91	34 99	33 38	42 58	38 46
Chaux...................	à floraison	20 14	25 61	16 78	31 72	23 56
	à maturité	26 57	14 73	18 44	22 19	20 53
Magnésie................	à floraison	7 55	12 64	6 31	10 78	9 32
	à maturité	13 18	12 06	9 43	11 40	11 52
Potasse	à floraison	108 76	239 65	106 03	162 32	154 19
	à maturité	71 23	74 15	61 04	89 32	73 93
Soude..................	à floraison	2 39	4 71	7 52	4 32	4 73
	à maturité	7 85	4 03	6 86	5 34	6 02
Oxyde de fer..	à floraison	17 74	12 31	3 30	5 42	9 62
	à maturité	3 29	1 79	15 18	0 86	5 23
Silice..................	à floraison	119 14	220 67	152 71	187 04	169 89
	à maturité	212 12	296 46	213 21	244 17	241 49

Comme on pouvait le supposer, la loi du maximum à la floraison est encore moins constante pour les blés de printemps, que pour les blés d'hiver. A part la potasse, qui diminue toujours largement entre la floraison et la maturité, et la chaux qui diminue aussi, mais dans des proportions beaucoup plus faibles, les autres éléments, ainsi que le poids de matière sèche produite, sont plutôt en augmentation qu'en diminution.

Les quatre éléments principaux, azote, acide phosphorique, acide sulfurique et magnésie, présentent des augmentations importantes et presque constantes. Il en résulte nécessairement que les exigences des blés de printemps à l'égard des conditions climatériques, sont beaucoup plus étroites que pour les blés d'hiver. Ceux-ci peuvent, en effet, donner une récolte élevée, alors même que l'été est peu favorable à l'absorption, pourvu que le prin-

POURCENTAGES DES QUANTITÉS DE CHAQUE ÉLÉMENT

AYANT SERVI A LA FORMATION DU GRAIN

Numéros d'ordre		1	2	3	4	MOYENNE
Azote...............	Quantité maxima .	136k95	120k32	85k25	95k17	109 42
	Dans le grain.....	72.23	62.20	60.80	42.91	59.53
	°/₀ dans le grain..	52.74	51.69	71.31	45.09	54.30
Acide phosphorique.	Quantité maxima .	47.80	44.29	35.09	45.74	43.23
	Dans le grain.....	33.45	30.96	25 95	27.01	29.34
	°/₀ dans le grain..	69.98	69.90	73.95	59.05	67.87
Acide sulfurique ...	Quantité maxima.	42.91	40.91	33.38	42.58	39.94
	Dans le grain	13.12	11.83	11.44	10.45	11.71
	°/₀ dans le grain .	30.57	28.92	34.27	24.54	29.57
Chaux..	Quantité maxima .	26.57	25.61	18.64	31.72	25.63
	Dans le grain.....	2.15	1.95	1.31	1.93	1.83
	°/₀ dans le grain..	8.09	7.61	7.03	6.08	7.14
Magnésie..........	Quantité maxima .	13.18	12.64	9.43	11.40	11.66
	Dans le grain. ...	6.47	6.75	6.24	5.35	6.20
	°/₀ dans le grain..	49.09	53.40	66.17	46.93	53.17
Potasse...	Quantité maxima.	108.76	239.65	106.03	162.32	154.19
	Dans le grain.....	18.30	12.77	12.38	14.82	14.56
	°/₀ dans le grain .	16.83	5.33	11.68	9.13	9.44
Soude..............	Quantité maxima.	7 85	4.71	7.52	5.34	6.35
	Dans le grain	1.69	0.08	0.58	0.63	0.74
	°/₀ dans le grain .	21.52	1.69	7.71	11.79	11.65
Oxyde de fer.......	Quantité maxima .	17.74	12.31	15.18	5.42	12.66
	Dans le grain.....	0.67	0.56	0.45	0.50	0.54
	°/₀ dans le grain .	3.77	4.54	2.96	9.22	4.28
Silice..............	Quantité maxima.	212.12	296.46	213.21	244.17	241.49
	Dans le grain.....	3.31	3.00	2.68	2.64	2.91
	°/₀ dans le grain..	1.56	1.01	1 25	1.08	1.25

temps leur ait permis d'acquérir, avant floraison, la masse d'éléments nutritifs nécessaires.

Les blés de printemps, ayant beaucoup moins de temps pour faire leurs provisions, arrivent à floraison bien avant qu'elles soient complètes et, si l'été est trop sec, la récolte est nécessairement médiocre, parce qu'ils n'ont pu continuer à s'alimenter aux dépens du sol, jusqu'à une époque suffisamment avancée.

Il résulte des tableaux qui précèdent et de celui de la présente page et de la page suivante, et surtout de la comparaison des moyennes afférentes aux blés d'hiver et aux blés de prin-

COMPARAISON DES MOYENNES DES BLÉS DE PRINTEMPS AVEC CELLES DES BLÉS D'HIVER

		Blés d'hiver.	Blés de printemps.
Données culturales.	Nombre de tiges au mètre carré	424 à 454	519 à 590
	Poids moyen d'une tige sèche, à floraison.	2g.453	1g.260
	Poids moyen d'une tige sèche, à maturité.	3 103	1 773
	Grain sec par tige	0 999	0 572
	Grain °/₀ de la récolte	32.21	31.06
	Poids de 1000 grains secs	36g.47	31g.24
	Matière sèche produite à l'hectare, à floraison	10205k.	7392k.
	Matière sèche produite à l'hectare, à maturité, Grain	4366	2736
	Matière sèche produite à l'hectare, à maturité, Paille	9427	5750
	Total	13793	8486
	Eléments utiles dans 1,000 kilos de plante entière sèche.		
A floraison.	Azote	12k.17	13k.80
	Acide phosphorique	4 545	5 47
	— sulfurique	4 79	5 00
	Chaux	3 42	3 61
	Magnésie	1 52	1 41
	Potasse	16 03	25 55
	Soude	2 25	0 78
	Oxyde de fer	1 41	1 46
	Silice	47 06	24 20
A maturité.	Azote	11 56	12 30
	Acide phosphorique	4 235	5 05
	— sulfurique	4 39	4 64
	Chaux	2 87	2 42
	Magnésie	1 34	1 34
	Potasse	6 19	8 71
	Soude	0 68	0 71
	Oxyde de fer	1 50	0 67
	Silice	31 97	26 67
	Eléments utiles dans 1,000 kilos de grain sec.		
	Azote	20k.80	21k.65
	Acide phosphorique	9 15	10 71
	— sulfurique	3 81	4 22
	Chaux	0 76	0 67
	Magnésie	2 06	2 27
	Potasse	5 09	5 32
	Soude	0 16	0 26
	Oxyde de fer	0 18	0 20
	Silice	0 66	1 06
	Eléments utiles dans la récolte d'un hectare.		
A floraison.	Azote	135k.56	90k.90
	Acide phosphorique	50 01	35 74
	— sulfurique	56 81	33 85
	Chaux	36 28	23 56
	Magnésie	16 45	9 32
	Potasse	172 86	154 19
	Soude	22 21	4 73
	Oxyde de fer	15 51	9 69
	Silice	525 80	169 89
A maturité.	Azote	157 78	105 42
	Acide phosphorique	58 20	42 93
	— sulfurique	61 93	38 46
	Chaux	39 29	20 53
	Magnésie	18 52	11 52
	Potasse	86 34	73 93
	Soude	11 44	6 02
	Oxyde de fer	18 64	5 23
	Silice	444 91	241 49

	Blés d'hiver.	Blés de printemps.
Eléments utiles dans le grain produit à l'hectare.		
Azote	90k.84	59k.53
Acide phosphorique	39 99	29 31
— sulfurique	16 64	11 71
Chaux	3 33	1 83
Magnésie	9 01	6 20
Potasse	22 25	14 56
Soude	0 72	0 74
Oxyde de fer	0 78	0 54
Silice	3 37	2 91
Migration des éléments utiles. *(Pourcentage de chaque élément ayant passé dans le grain.)*		
Acide phosphorique	67.21	67.87
Azote	56.08	54.30
Magnésie	46.42	53.17
Acide sulfurique	25.84	29.57
Potasse	12.87	9.44
Chaux	7.79	7.14
Oxyde de fer	3.74	4.28
Soude	2.90	11.65
Silice	0.53	1.25

temps, qu'alors bien que les uns et les autre sont aussi bien réussis qu'il soit possible de l'espérer, les blés de printemps sont moins développés que les blés d'hiver, et produisent une moindre quantité de matière végétale sèche à l'hectare, quoi que le nombre de tiges, au mètre carré, soit généralement plus élevé.

Quant aux exigences en éléments de fertilité, à poids égal, elles sont généralement plus élevées pour les blés de printemps qui, cependant, enlèvent moins à la terre, à cause de leur développement moindre. Ces exigences plus élevées, réunies à la rapidité relative de la croissance des blés de printemps, expliquent bien leur insuccès sur les terres qui ne sont pas largement pourvues de tous les éléments nécessaires, dans leur état d'assimilabilité le plus favorable. La formation du grain, et la migration des éléments utiles pendant son développement, s'opèrent dans des conditions semblables pour les deux sortes de blés, car les chiffres qui expriment ce mouvement sont presque identiques, au moins pour les deux éléments les plus importants, l'acide phosphorique et l'azote. La magnésie et le soufre dont nous avons signalé l'importance pour la formation du grain, dans les blés d'hiver, paraissent encore plus nécessaires pour les blés de printemps, puisque leur migration moyenne arrive, chez eux, à des taux sensiblement plus élevés. La potasse et la chaux paraissent, au contraire, moins importantes encore pour les blés de printemps que pour les blés d'hiver.

Bien que les huit blés d'hiver qui nous ont servi à fixer les exigences et la composition de cette plante aient donné une moyenne de 4,366 kilogr. de grain sec à l'hectare, correspondant à 63 hect. 45 de grain normal (à raison, par hectolitre, de 80 kilogr. de grain contenant 14 °/₀ d'humidité), nous avons cependant raisonné sur une récolte de 40 hectolitres que nous avons considérée comme normale pour les cultures bien conduites. De même, pour les blés de printemps, nous considérerons comme normale dans les mêmes conditions une récolte de 30 hectolitres, bien que la moyenne des 4 types dont nous avons reproduit les analyses, ait donné 2,736 kilogr. de grain sec correspondant à 42 hect. 47 de grain à 14 °/₀ d'humidité.

Or, une récolte de 30 hectolitres de blé de printemps se décompose comme suit :

	A l'état normal.	A l'état sec.
Grain	2400 k.	2064 k.
Paille	5425	4666
Total	7825	6730

En appliquant à cette récolte le système de raisonnement et de calcul que nous avons suivi pour fixer les exigences du blé d'hiver, nous arrivons, pour le blé de printemps, aux chiffres suivants :

Il résulte de ces chiffres, que pour produire 30 hectolitres de grain et la paille correspondante, les blés de printemps exigent, en moyenne, autant d'acide phosphorique, un peu moins d'azote et un peu plus de potasse que les blés d'hiver pour produire 40 hectolitres, soit un tiers en plus.

En procédant comme nous l'avons fait pour les blés d'hiver, et en partant des chiffres ci-

EXIGENCES DES BLÉS DE PRINTEMPS

	Minima.	Maxima.	Moyenne.
Acide phosphorique....	29k.	38k.	33k.5
Azote	50	111	80 5
Magnésie	7	10	8 5
Acide sulfurique	25	37	31 0
Potasse	55	231	143 0
Chaux...............	13	26	19 5
Oxyde de fer.........	5	16	10 5
Silice................	155	336	246 0

dessus, nous arrivons à trouver les nombres suivants, pour les rapports qui expriment la composition des blés de printemps, et pour cette composition elle-même pour 1,000 kilogr. de plantes entières sèches, quelques jours après la floraison :

COMPOSITION DES BLÉS DE PRINTEMPS A LA FLORAISON

	Pour 1 d'acide phosphorique.	Pour 1,000 kilos de plantes sèches.
Acide phosphorique	1k.	5k.60
Azote	2 41	13 49
Magnésie	0 25	1 40
Acide sulfurique.......	0 86	48 16
Potasse	4 29	24 02
Chaux...............	0 58	3 25
Oxyde de fer.........	0 31	1 74
Silice	7 34	41 10

Les exigences des blés de printemps, en acide phosphorique, azote et potasse, sont donc notablement plus élevées que celles des blés d'hiver, ainsi d'ailleurs, que nous l'avons vu.

Épuisement de la terre par la culture du blé.

Les exigences du blé dont nous avons précisé l'étendue pour chacun des éléments utiles et pour des récoltes de 30 et 40 hectolitres, ne donnent pas la mesure de l'épuisement que ces récoltes font éprouver au sol, puisque après avoir servi au développement de la plante, une partie des éléments absorbés est ensuite éliminée pendant la période de fructification et lui est retituée. L'épuisement se mesure donc, non par la composition de la récolte à la floraison, mais bien par la masse d'éléments utiles qu'elle contient à la maturité, dans la partie qui est enlevée par la moisson, et, comme nous pouvons prendre pour composition normale du blé mûr, ainsi que nous l'avons déjà dit, les moyennes que nous avons déduites de la composition de nos blés à grand rendement, nous arrivons à chiffrer cet épuisement de la manière suivante :

	BLÉ D'HIVER		BLÉ DE PRINTEMPS	
	Pour 1,000 kilos de récolte sèche.	Pour une récolte totale de 8544k à l'état sec.	Pour 1,000 kilos de récolte sèche.	Pour une récolte totale de 6730k à l'état sec.
Acide phosphorique..	4k 235	36k.18	4k.94	33k.25
Azote..................	11 56	98 76	12 27	82 58
Magnésie	1 34	11 45	2 14	14 40
Acide sulfurique...........	4 39	37 51	4 64	31 23
Potasse	6 19	52 89	8 58	57 74
Chaux..................	2 87	24 52	2 33	15 68
Oxyde de fer..............	1 50	12 81	0 70	4 71
Silice	31 97	273 15	31 33	210 85

Les chiffres de la 2e et de la 4e colonne, précisent l'épuisement que fait subir la récolte de blé à un hectare de la terre qui l'a produite. Mais comme, en général, la paille est conservée sur le domaine, la perte qu'il éprouve par suite de la production du blé se borne, le plus souvent, à la masse d'éléments utiles contenue dans le grain, qui est seul exporté, et se chiffre de la manière suivante, pour les mêmes récoltes :

	BLÉ D'HIVER — Pour 2752 k. grain sec = 40 hectolitres.	BLÉ DE PRINTEMPS — Pour 2064 k. grain sec = 30 hectolitres.
Acide phosphorique....	25k.18	22k.11
Azote	57 24	39 53
Magnésie	5 66	4 68
Acide sulfurique.......	10 48	8 71
Potasse	14 01	10 88
Chaux..................	2 09	1 38
Oxyde de fer	0 50	0 41
Silice.................	1 82	2 19

Le Seigle.

Le seigle est la céréale des pays pauvres. Beaucoup cultivée autrefois, elle cède peu à peu la place au blé, à mesure que l'agriculture se perfectionne. Cependant le seigle permet souvent de tirer parti de terres sur lesquelles on n'obtiendrait que de bien maigres récoltes de blé. Il a le grand mérite de végéter à basse température et d'avoir une maturité hâtive, de sorte qu'il laisse la terre libre beaucoup plus tôt que le blé.

Nos études sur le seigle sont loin d'avoir l'importance de celles que nous avons faites sur le blé. Elles suffisent toutefois pour donner une idée assez précise des exigences de cette plante.

L'hectolitre de seigle pèse, en moyenne, 74 kilogr., et ce grain contient, également en moyenne, 15 % d'humidité. Il y a, dans le seigle, 62 kil. 9 de matière sèche, par hectolitre.

Dans la pratique, et pour les terres où le seigle est généralement cultivé, on considère comme un très beau rendement, trente hectolitres de grain à l'hectare, et 22 hectolitres comme un rendement moyen. Les récoltes acceptées par la pratique comme convenables, s'élèvent donc de 1,628 kil. à 2,220 kilogr. de grain à l'hectare, contenant de 1,384 kil. à 1,887 kilogr. de matière sèche.

Parmi les analyses du seigle que nous avons faites à la floraison et à la maturité, nous ne prendrons pour fixer la composition type du seigle, que celles dont le rendement en grain a dépassé 30 hectolitres. Nous en trouvons, dans notre dossier du seigle, cinq dans ces conditions. Voici les constatations auxquelles ces cinq récoltes ont donné lieu. (*Voir le tableau de la page suivante*).

La récolte n°1, dont le produit à l'hectare aurait été de 51 hectolitres, est tout à fait exceptionnelle et prouve que, dans de bonnes conditions, le seigle est capable de donner beaucoup plus que l'on n'obtient ordinairement. Cette récolte provient cependant d'une terre très calcaire de la Champagne pouilleuse, considérée comme très pauvre. Mais elle avait reçu des engrais chimiques. La récolte n° 2, bien qu'inférieure à la précédente, est encore très belle, car elle arrive à 44 hectolitres. Elle provient d'une terre siliceuse très pauvre de la Sologne, appartenant à M. Rousseau, à la Rébutinière, par Salbris (Loir-et-Cher), mais ayant aussi reçu des engrais chimiques. La récolte n° 3 provient de la même ferme que la récolte n° 1 et, par conséquent aussi, d'un terrain très calcaire. Son rendement est de 38 hect. 33.

Les récoltes n°s 4 et 5 ayant rendu sur le pied de 37 hect. 61 et 33 hect. 50, proviennent des cultures de M. Nicolas, à Arcy (Seine-et-Marne), en terre argilo-siliceuse, manquant de calcaire. Comme les précédentes, elles avaient reçu des engrais chimiques.

Il est facile de voir, à l'examen du tableau précédent, que les écarts de composition sont encore plus larges pour le seigle que pour le froment. Nous les faisons ressortir dans le tableau intitulé « Écarts de composition des seigles » page 893, que l'on pourra comparer à celui que nous avons établi pour les blés d'hiver et de printemps.

Comme pour les blés, nous calculons ce tableau au moyen des données analytiques précédentes et, en prenant pour l'époque de la floraison le même nombre de tiges, à l'hectare, qu'à maturité.

Entre la floraison et la maturité, la matière sèche produite, à l'hectare, a augmenté trois fois sur cinq. Dans les deux cas où elle a diminué, la quantité produite, à la floraison, était très élevée et s'est encore trouvée très élevée à la maturité. Ces deux récoltes (n°s 4 et 5), auraient certainement produit beaucoup plus de grain, si la grenaison n'avait pas été contrariée par les influences climatériques. On voit, en effet, qu'elles n'ont donné qu'une proportion de grain au-dessous de la moyenne, qui se trouve même sensiblement abaissée par leur influence. La

		1	2	3	4	5	MOYENNE
	1° *Données culturales recueillies.*						
	Provenance	Fresne. 1882	Salbris. 1883	Fresne. 1884	Arcy. 1883	Arcy. 1883	
	Variété	commune	commune	commune	commune	commune	
A floraison.	Tiges au mètre carré	734	875	585	350	314	571
	Tige moyenne sèche	1g.132	0g 717	0g.942	2g.864	2g.110	1g.553
	Mat. sèche à l'hectare	8310k.	6277k.	5515k.	10026k.	6628k.	7351k.
A maturité.	Tiges au mètre carré	561	818	490	369	385	525
	Tige moyenne sèche	1g.530	1g.028	1g.536	2g.369	1g.836	1g.660
	Grain sec par épi	0 57	0 34	0 49	0 64	0 55	0g.52
	Grain °/₀ de la récolte	37.25	33.00	32.01	27.07	29.81	31.83
	Poids de 1000 grains secs	25g 72	21g.21	21g.47	27g.30	19g 16	22g.97
	Récolte sèche à l'hectare. Grain	3213k.	2776k.	2411k.	2366k.	2107k.	2575k.
	Paille	5377	5637	5119	6378	4966	5495
	Total	8590	8413	7530	8744	7073	8070
	2° *Résultats des analyses dans* 1,000 *kilos de matière sèche.*						
A floraison.	Azote	12k.34	14k.74	11k.54	8k.50	9k.46	11k.32
	Acide phosphorique	4 29	5 27	4 22	4 39	4 06	4 45
	— sulfurique	4 79	4 17	4 87	4 14	3 46	4 27
	Chaux	16 93	5 25	6 40	3 59	3 54	7 14
	Magnésie	2 11	1 59	2 21	1 47	0 78	1 63
	Potasse	10 21	16 55	13 32	15 59	16 56	14 45
	Soude	0 81	2 00	1 08	1 10	1 48	1 29
	Oxyde de fer	0 75	0 54	1 04	0 54	0 48	0 67
	Silice	22 84	12 62	29 32	13 76	19 71	19 65
A maturité.	Azote	14 90	10 08	9 14	7 25	8 57	9 99
	Acide phosphorique	3 39	4 46	3 93	3 69	3 66	3 83
	— sulfurique	5 53	2 99	3 56	3 87	3 62	3 91
	Chaux	5 25	3 27	5 13	2 59	2 98	3 84
	Magnésie	1 18	1 00	1 94	1 19	1 18	1 30
	Potasse	5 65	8 79	7 33	8 63	5 65	7 21
	Soude	0 36	0 94	0 33	0 74	0 36	0 55
	Oxyde de fer	0 68	0 61	0 50	0 55	0 68	0 60
	Silice	12 69	5 84	8 90	19 20	12 69	11 86
Dans le grain seul.	Azote	20 68	17 82	15 84	13 96	16 36	16 93
	Acide phosphorique	7 22	7 76	7 94	7 88	7 59	7 68
	— sulfurique	4 68	3 96	3 47	3 90	3 43	3 89
	Chaux	1 81	0 64	1 72	0 68	0 65	1 10
	Magnésie	1 87	1 67	1 62	1 74	1 68	1 72
	Potasse	5 56	6 06	6 51	5 97	5 49	5 92
	Soude	0 04	0 35	Traces.	0 38	0 18	0 19
	Oxyde de fer	0 68	0 20	0 29	0 22	0 50	0 38
	Silice	5 29	1 04	1 02	1 10	1 04	1 90

ÉCARTS DE COMPOSITION DES SEIGLES

		RICHESSE Minima.	RICHESSE Maxima.	ÉCARTS absolus	ÉCARTS °/₀ de la richesse maxima.
A floraison.	Azote	8.50	14 74	6.24	42.33
	Acide phosphorique	4.06	5.27	1.21	22.96
	— sulfurique	3.46	4 87	1.41	28.95
	Chaux	3.54	16.93	13.39	79.09
	Magnésie	0.78	2.21	1.43	64.70
	Potasse	10.21	16.56	6.35	38.34
A maturité.	Azote	7.25	14.90	7.65	51.34
	Acide phosphorique	3.39	4.46	1.07	41.68
	— sulfurique	2.99	5.53	2.54	45.93
	Chaux	2.59	5.25	2.66	50.66
	Magnésie	1.00	1.94	0.94	48.45
	Potasse	5.65	8.79	3.14	35.72
Dans le grain.	Azote	13.96	20.68	6.72	32.49
	Acide phosphorique	7.22	7.94	0.72	9.07
	— sulfurique	3.43	4.68	1.15	24.57
	Chaux	0.64	1.81	1.17	64.64
	Magnésie	1.62	1.87	0.25	43.37
	Potasse	5.49	6.51	1.02	15.66

moyenne des trois autres récoltes est en effet de 34,08 °/₀ de grain, pendant que celle des deux récoltes nos 4 et 5 n'est que de 28,44 °/₀.

L'azote a diminué trois fois sur cinq et augmenté deux fois seulement. L'une de ces aug-

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE

	Numéros d'ordre......	1	2	3	4	5	MOYENNE
A floraison dans le même nombre de tiges qu'à maturité.	Poids de la récolte sèche..	6350k	5855k	4416k	10568k	8123k	7064k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote..................	78k35	86k45	53k27	89k82	76k84	76k95
	Acide phosphorique.......	27.24	30 89	19.48	46.41	32.99	31.40
	— sulfurique	30 41	24.46	22.48	43.74	28 10	29.84
	Chaux..................	107.50	31.38	29.54	37.91	28.73	47 01
	Magnésie..............	13 39	9.31	10.20	15.54	6.31	10.95
	Potasse................	64.83	97.07	61.48	164.72	134.49	104.52
	Soude..................	5.14	11.71	4.98	11.63	12.00	9.09
	Oxyde de fer	4.76	3.14	4.80	5.70	3.91	4.46
	Silice..................	145.03	74.00	135.34	145.38	160.11	131.97
A maturité dans le nombre de tiges constaté.	Poids de la récolte sèche...	8690k	8413k	7530k	8744k	7073k	8090k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote..................	127k99	84k76	68k73	63k64	60k80	81k18
	Acide phosphorique	29 12	37.47	29.53	32.39	25 93	30.89
	— sulfurique..........	47.50	25.16	34.32	33.67	25.60	33 25
	Chaux..................	45 10	27.54	38.60	22 68	21.13	31.01
	Magnésie..............	10.14	8.40	14.60	10.46	8.38	10 40
	Potasse................	45.53	73.85	55.11	75.73	62.05	62.45
	Soude..................	3.44	7.93	2.46	6 50	4.95	5.06
	Oxyde de fer...........	5.84	5.12	3.77	4.79	7.11	5.33
	Silice..................	109.01	49.08	66.96	168.43	154.67	109.63
Dans le grain seul.	Poids de la récolte sèche..	3213k	2776k	2411k	2366k	2107k	2574k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote..................	66k44	49k47	38k43	33 03	34k48	44k37
	Acide phosphorique.......	23.20	21.54	19.14	18.64	16.00	19.70
	— sulfurique	15.04	10.98	8.37	9.24	7.23	10.17
	Chaux..................	5.81	1.78	4.15	1.61	1.36	2.94
	Magnésie..............	6 01	4.64	3.90	4.11	3 54	4 45
	Potasse................	17.86	16.82	15.69	14.12	11.57	15.21
	Soude..................	0.13	0.98	Traces	0.91	0.37	0.48
	Oxyde de fer...........	2.18	0.56	0.70	0.52	1.05	1.00
	Silice..................	16.99	2.88	2.46	2.60	2.19	5.42

MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS UTILES ENTRE LA FLORAISON ET LA MATURITÉ

Numéros d'ordre..............		1	2	3	4	5	MOYENNE
Matière sèche à l'hectare........	à floraison	6350k	5865k	4416k	10568k	8123k	7064k
	à maturité	8690	8413	7530	8744	7073	8090
Azote..........................	à floraison	78k35	86k45	53k27	89k82	76k84	76k95
	à maturité	127.99	84.76	68.73	63.64	60 80	81.18
Acide phosphorique	à floraison	27.24	30.89	19.48	46.41	32.99	31.40
	à maturité	29.12	37.47	29.53	32.39	25.93	30.89
— sulfurique	à floraison	30.40	24.46	22.48	43.74	28.10	29.84
	à maturité	47.50	25.16	34.32	33.67	25.60	33.25
Chaux..........................	à floraison	107.50	31.38	29.54	37.91	28.73	47.01
	à maturité	45.10	27.54	38.60	22.68	21.13	31.01
Magnésie	à floraison	13.39	9.31	10.20	15.54	6.31	10.95
	à maturité	10.14	8.40	14.60	10.46	8.38	10 40
Potasse........................	à floraison	64.83	97.07	61.48	164.72	134.49	104.52
	à maturité	45.53	73.85	55.11	75.73	62.05	62.45
Soude	à floraison	5.14	11.71	4.98	11.63	12.00	9.09
	à maturité	3.44	7.93	2.46	6.50	4.95	5.06
Oxyde de fer...................	à floraison	4.76	3.14	4.80	5.70	3.91	4.46
	à maturité	5.84	5.12	3.77	4.79	7.11	5.33
Silice	à floraison	145.03	74.00	135.34	145.38	160.11	131.97
	à maturité	109.01	49 08	66.96	168.43	154.67	109.63

mentations est très forte (n° 1), et l'autre assez légère (n° 3). Il est donc évident que, pour le seigle comme pour le blé, l'azote peut augmenter ou diminuer suivant les influences climatériques.

L'acide phosphorique n'a diminué que deux fois sur cinq et donne lieu, par conséquent, aux mêmes remarques que l'azote.

L'acide sulfurique a diminué deux fois et augmenté fortement deux fois seulement, coïncidant avec les cas d'augmentation de l'azote. Il est à remarquer que ces deux récoltes nos 1 et 3 proviennent d'un même sol très calcaire, et probablement riche en sulfate de chaux. Il est bien probable qu'une partie de l'azote absorbé entre la floraison et la maturité a été puisée dans le sol à l'état de sulfate d'ammoniaque ; d'où l'augmentation simultanée de l'acide sulfurique et de l'azote. Dans la terre siliceuse de Sologne (n° 2), l'acide sulfurique est resté sensiblement stationnaire.

La chaux a diminué quatre fois sur cinq, la magnésie trois fois. Quant à la potasse, elle a toujours diminué, absolument comme nous l'avons constaté pour le blé, et certainement pour les mêmes raisons. La soude a toujours diminué.

L'oxyde de fer n'a diminué que deux fois et de quantités assez faibles, tandis qu'il a, au contraire, augmenté dans certaines récoltes de quantités relativement importantes. Mais ici, comme pour le blé, il peut évidemment y avoir des surcharges accidentelles.

La silice a diminué dans tous les cas.

POURCENTAGES DES QUANTITÉS DE CHAQUE ÉLÉMENT
AYANT SERVI A LA FORMATION DU GRAIN

	Numéros d'ordre......	1	2	3	4	5	MOYENNE
Azote	Quantité maxima	127k99	86k45	68k73	89k82	76k84	89k96
	Dans le grain	66.44	49.47	38.43	33.03	34.48	44.37
	°/o dans le grain	51.91	57.22	55.91	36.77	44.87	49.31
Acide phosphorique.	Quantité maxima	29.12	37.47	29.53	46.41	32.99	35.10
	Dans le grain	23.20	21.54	19.14	18.64	16.00	19.70
	°/o dans le grain	79.66	57.48	64.81	40.16	48.50	56.12
— sulfurique.	Quantité maxima	47.50	25.16	34.32	43.74	28.10	35.76
	Dans le grain	15 04	10.98	8.37	9 24	7.23	10.17
	°/o dans le grain	31.66	43.64	24.39	21.12	25.73	28.44
Chaux	Quantité maxima	107.50	31.38	38.60	37.91	28.73	48.82
	Dans le grain	5.81	1.78	4.15	1.61	1.36	2.94
	°/o dans le grain	5.40	5.67	10.75	4.25	4.73	6.02
Magnésie	Quantité maxima	13.39	9.31	14.60	15.54	8.38	12 24
	Dans le grain	6 01	4.64	3.90	4.11	3.54	4.45
	°/o dans le grain	44.89	49.84	26.71	26.45	42.12	36.35
Potasse	Quantité maxima	64.83	97.07	61.48	164.72	134.49	104.52
	Dans le grain	17.86	16.82	15.69	14.12	11.57	15.21
	°/o dans le grain	27.55	17.33	25.52	8.57	8.60	16.75
Soude	Quantité maxima	5.14	11.71	4.98	11.63	12.00	9.09
	Dans le grain	0.13	0.98	Traces.	0.91	0.37	0.48
	°/o dans le grain	2.53	8.37	0.00	7.82	3.08	5.28
Oxyde de fer	Quantité maxima	5.84	5.12	4.80	5.70	7.11	5.71
	Dans le grain	2.18	0.56	0.70	0.52	1.05	1.00
	°/o dans le grain	37.32	10.94	14.58	9.12	14.76	17.51
Silice	Quantité maxima	145.03	74.00	135.34	145.38	160.11	131.97
	Dans le grain	16.99	2.88	2.46	2.60	2.09	5.42
	°/o dans le grain	11.71	3.89	1.82	1.79	1.30	4.11

En résumé, sur 100 kilogr. de chaque élément absorbés par les seigles de belle venue, il en passe dans le grain les proportions suivantes :

	Au minimum.	Au maximum.	En moyenne.
Acide phosphorique	40k.16	79k.66	56k 12
Azote	36 77	57 22	49 31
Magnésie	26 45	49 84	36 35
Acide sulfurique	21 12	43 64	28 44
Oxyde de fer	9 12	37 32	17 51
Potasse	8 57	27 55	16 75
Chaux	4 25	10 75	6 02
Soude	0 00	8 37	5 28
Silice	1 30	11 71	4 11

On voit que, pour les quatre éléments les plus importants : acide phosphorique, azote, magnésie et acide sulfurique, le classement est le même que pour les blés, mais avec une différence d'intensité bien marquée. Pour le seigle, la migration des éléments essentiels à la formation du grain est, environ, de 10 °/₀ plus faible que pour le blé. Cela tient, sans doute, à la rapidité de sa maturation, qui ne lui laisse pas le temps de faire passer dans le grain, ou, autrement dit, d'utiliser une aussi forte proportion des éléments absorbés avant la floraison. C'est, bien probablement, à cette particularité qu'est due la faiblesse relative des récoltes de seigle.

L'oxyde de fer qui, pour le blé, n'occupe que le 7ᵉ rang et paraît, par conséquent, très secondaire, vient ici au 5ᵉ rang, avec une migration relativement très élevée. A propos des augmentations de l'oxyde de fer entre la floraison et la maturité, nous avons émis un doute appuyé sur la possibilité de surcharges extérieures. Mais le grain étant la partie de la plante la moins exposée aux poussières provenant du sol, puisqu'il reste enveloppé dans les glumes jusqu'au moment du dépiquage, nous sommes bien forcé d'admettre que, pour le seigle, l'oxyde de fer a une importance beaucoup plus grande que pour le blé, bien qu'à floraison, comme à maturité, le seigle entier en contienne moins que le blé. Le grain, au contraire, en est plus chargé que le grain de blé, puisque nous y en avons trouvé, en moyenne, 0,38 °/₀, au lieu de 0,18.

La potasse, qui occupe le 5ᵉ rang pour le blé, ne vient qu'au sixième pour le seigle, mais avec un taux de migration plus élevé : 17,51, en moyenne, au lieu de 13,60. Ce n'est pas que la potasse soit absorbée en plus grande quantité par le seigle que par le blé. On en trouve, au contraire, moins dans le seigle à floraison, que dans le blé au même âge. Mais ensuite le seigle en laisse moins perdre, et en retient plus à maturité, et même dans son grain.

Comme pour le blé, la chaux vient après la potasse, mais avec une importance encore moindre. La soude n'est pas plus importante pour le seigle que pour le blé.

Quant à la silice, le grain de seigle en contient, en moyenne, trois fois plus que le grain de blé, et son taux de migration est aussi beaucoup plus élevé. Mais il est à remarquer qu'à cet égard notre récolte de seigle n° 1 paraît tout à fait exceptionnelle. Le grain de cette récolte contient en effet 5,29 °/₀ de silice, pendant que les quatre autres grains analysés n'en contiennent que de 1,02 à 1,10 et, en moyenne, 1,05. Le taux de migration du n° 1 est de 11.71 °/₀, tandis qu'il n'est que de 1,30 à 3 89 pour les 4 autres récoltes, dont la migration moyenne n'est que de 2.20 °/₀.

En somme, il résulte de tous ces chiffres, que le seigle utilise moins bien que le blé les éléments les plus essentiels (acide phosphorique, azote et magnésie) et sensiblement mieux les éléments accessoires, notamment l'oxyde de fer et la potasse.

Exigences de la production du seigle.

Pour fixer les exigences de la production du seigle en partant des données précédentes, nous prendrons en considération une récolte, à l'hectare, de 30 hectolitres de grain dont le poids est de 2,220 kilogr., ainsi que nous l'avons dit plus haut. Cette récolte, se décompose ainsi :

	A l'état normal.	A l'état sec.
Grain....	2220 k.	1887 k.
Paille	4635	3940
	6855	5827

En procédant comme nous l'avons fait pour les blés, nous arrivons a fixer, ainsi qu'il suit, les exigences d'une semblable récolte :

	Minimum.	Maximum.	Moyenne.
Acide phosphorique......	17k.10	37k.30	27k.20
Azote................	46 04	75 62	60 83
Magnésie................	6 13	13 34	9 73
Acide sulfurique...... ..	14 83	41 81	28 32
Oxyde de fer............	1 00	14 04	7 52
Potasse................	19 92	75 96	47 94
Chaux	11 23	80 35	45 79
Soude..................	3 69	8 12	5 90
Silice	51 26	131 90	91 58

Les sept premiers éléments sont calculés d'après les exigences du grain, et en tenant compte des migrations maxima et minima. Les deux derniers sont calculés d'après la composition de la plante entière, leur intervention dans la formation du grain étant très faible, et leur utilité pour cette formation restant même douteuse.

Pour la soude, nous devons déterminer l'exigence maxima au moyen de notre récolte n° 2,

qui en est le plus chargée, et l'exigence minima au moyen de notre récolte n° 3 qui, au contraire, en contient le moins, ce qui nous conduit à un maximum de 8 kil. 12, et un minimum de 3 kil. 69, soit en moyenne 5 kil. 90.

Pour la silice, ce sont nos récoltes n^{os} 2 et 5 qui nous conduisent à un minimum de 51 kil. 26, et un maximum de 131 kil. 90, donnant une moyenne de 91 kil. 58.

COMPOSITION TYPE DU SEIGLE A FLORAISON

	Pour 1 d'acide phosphorique.	Pour 1,000 kil. de plantes sèches.
Acide phosphorique.......	1	4.67
Azote....................	2.25	10.51
Magnésie.................	0.36	1.68
Acide sulfurique	1.04	4.85
Oxyde de fer.............	0.28	1.31
Potasse..................	1.77	8.26
Chaux....................	1.69	7.89
Soude....................	0.22	1.03
Silice...................	3.37	15.74

ÉPUISEMENT DU SOL PAR UNE RÉCOLTE DE SEIGLE DE 30 HECTOLITRES DE GRAIN

	Paille et grain.	Grain seul.
Acide phosphorique.......	22k.32	14k.49
Azote....................	58 21	31 94
Magnésie.................	7 57	3 24
Acide sulfurique.........	22 78	7 34
Oxyde de fer.............	3 49	0 72
Potasse..................	42 01	11 17
Chaux....................	22 37	2 07
Soude....................	3 20	0 36
Silice...................	69 11	3 60

L'Avoine.

Après le blé et le seigle, qui sont surtout employés à l'alimentation humaine, la céréale la plus importante est l'avoine, qui intervient si utilement dans la nourriture des animaux, et particulièrement du cheval. Sans avoir poussé aussi loin l'étude de l'avoine que celle du blé, nous possédons cependant des documents suffisants pour en établir la statique chimique dans de bonnes conditions.

Dans notre dossier de l'avoine, nous trouvons 17 analyses répétées à floraison et à maturité, sur des récoltes dont le rendement en grain sec a varié de 919 kilogr. à 5,037 kilogr. Nous n'utiliserons, pour fixer les exigences de l'avoine, que les analyses des cinq plus fortes récoltes qui dépassent toutes 4,000 kilogr. de grain sec à l'hectare, et doivent, par conséquent, être considérées comme des récoltes maxima. Les n^{os} 1, 2, 3 et 4 proviennent des cultures d'Arcy en 1882 ; le n° 5 provient de la ferme de Minpaincien en 1881. On trouvera dans les tableaux suivants (pages 898, 899), toutes les données numériques recueillies, et correspondant exactement à celles que nous avons précédemment fait connaître pour les blés et pour le seigle.

Le poids de matière sèche produite a augmenté jusqu'à la maturité pour tous les types examinés. L'azote a augmenté trois fois sur cinq, et diminué deux fois seulement.

L'acide phosphorique a sensiblement diminué une seule fois au n° 2. Il est resté stationnaire au n° 1, et a augmenté pour les trois autres types. L'acide sulfurique a diminué deux fois seulement. La chaux a diminué deux fois et augmenté trois fois. La magnésie n'a augmenté que deux fois seulement.

Trois fois la potasse a diminué, comme pour les blés et les seigles, mais dans de moindres proportions, et deux fois elle a augmenté, ce qui ne s'est produit ni pour les blés, ni pour les seigles. Il semble en résulter que la potasse a plus d'importance pour l'avoine que pour les céréales précédemment examinées.

La soude a diminué seulement pour notre récolte n° 1, qui est précisément celle où la potasse a augmenté. Pour toutes les autres, elle a augmenté, ce qui montre qu'une assez forte proportion d'azote a été absorbée à l'état de nitrate de soude. Cela se comprend aisément,

toutes ces avoines ayant reçu ce sel comme engrais, et l'avoine végétant trop vite pour laisser au nitrate de soude le temps de se transformer en nitrate de potasse dans le sol.

On remarquera d'ailleurs, que les quantités absolues de soude contenues dans nos récoltes d'avoine, sont beaucoup plus élevées que pour les blés et les seigles, ce qui semble indiquer que l'avoine accepte plus facilement la soude que les céréales précédemment étudiées.

L'oxyde de fer diminue deux fois, et augmente les trois autres, et ses mouvements ont une grande amplitude. La silice a augmenté dans tous les cas.

Comme pour les blés et les seigles, les écarts de composition des avoines sont très accentués, bien que tous les nombres que nous donnons ici ne se rapportent qu'aux avoines de printemps. Ces écarts prendraient bien probablement une importance plus grande encore, si nous faisions intervenir des avoines d'hiver qui sont cultivées dans le centre et dans le midi de la France (voir les deux tableaux de la page 900).

En résumé, sur 100 kilogr. de chaque élément absorbé par les avoines de belle venue, il en passe dans le grain les proportions suivantes (voir le tableau de tête de la page 901) :

Ce sont toujours l'acide phosphorique, l'azote, la magnésie, et l'acide sulfurique, qui tiennent les quatre premiers rangs, comme pour les blés et les seigles. Mais tandis que, pour le seigle, l'acide phosphorique paraît un peu moins important que pour le blé, pour l'avoine, il l'est, au contraire, davantage.

La migration moyenne de l'acide phosphorique étant, en effet, pour les blés, de 67,21 à 67,87 °/₀, elle tombe à 56,12 °/₀, pour le seigle, et se relève à 76,40 °/₀ pour les avoines. Il en

	Numéros d'ordre	1	2	3	4	5	MOYENNE
	1° *Données culturales recueillies.*						
A floraison.	Tiges au mètre carré	749	590	645	580	552	623
	Tige moyenne sèche	0g919	1g114	1g169	1g205	1g092	1g100
	Matière sèche à l'hectare	6865k	6573	7541k	4924k	6028k	6386k
A maturité.	Tiges au mètre carré	840	787	565	606	432	646
	Tige moyenne sèche	1g405	1g478	2g020	1g777	2g363	1g808
	Grain sec par tige	0.600	0.638	0.771	0.700	0.943	0 730
	Grain °/₀ de la récolte	42.69	43.18	38.17	39.37	39.92	40.66
	Poids de 1,000 grains secs.	18g90	19g26	19g54	24g78	21g16	20g73
	Récolte sèche à l'hectare. Grain	5037k	5027k	4357k	4241k	4076k	4548k
	Récolte sèche à l'hectare. Paille	6760	6615	7057	6530	6134	6619
	Récolte sèche à l'hectare. Total	11797	11642	11414	10771	10210	11167
	2° *Résultats des analyses de* 1,000 *kilos de matière sèche.*						
A floraison.	Azote	19 84	23k42	15k44	18k42	10k76	17k57
	Acide phosphorique	6.83	6.86	6.98	5.26	4.92	6.17
	— sulfurique	10.18	11.58	6.84	5.37	5.69	7.93
	Chaux	6.42	7.48	5.52	5.47	4 50	5 88
	Magnésie	2.83	3.31	2.72	2.15	2.29	2.66
	Potasse	14.21	23.95	29.45	22.60	16.40	21.32
	Soude	7 82	2.70	3.57	3.21	6.77	4.81
	Oxyde de fer	3.87	0.61	0.41	2.46	1.94	1.86
	Silice	19.27	13.84	24.70	15.99	22.32	19.22
A maturité.	Azote	13.73	12.84	11.30	11 03	11.56	12.09
	Acide phosphorique	4.39	4 35	4.66	3.78	4.26	4.29
	— sulfurique	5.67	4.53	4.64	4.72	4.71	4.85
	Chaux	3.08	3.35	4.08	4.65	3.52	3.74
	Magnésie	1.60	1.35	1.51	1.78	1.62	1.57
	Potasse	12.34	13.50	12.98	12.74	8 13	11.93
	Soude	1.87	2.91	2.81	2.42	2.68	2.54
	Oxyde de fer	0.23	0.63	0.43	0.19	2.44	0.78
	Silice	12.96	22.25	30.73	14.88	12.19	18.60
Dans le grain seul.	Azote	20.86	20.02	18 60	18.86	18.72	19.41
	Acide phosphorique	8.71	8.27	8.86	7.67	8.67	8.44
	— sulfurique	5.60	5.03	4.22	4.98	4.29	4.82
	Chaux	1.25	1.57	1.75	2.52	1.44	1.71
	Magnésie	1.90	2.19	1.77	1.87	2 27	2.00
	Potasse	5.24	4.21	4 28	4.53	2.93	4.24
	Soude	0.32	0.17	0.05	0.61	0.88	0.41
	Oxyde de fer	0.08	0.51	0.42	0.23	0.97	0.44
	Silice	10.58	13.49	20.48	11.54	17.39	14.69

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE

	Numéros d'ordre... ..	1	2	3	4	5	MOYENNE
A floraison dans le même nombre de tiges qu'à maturité.	Poids de la récolte sèche ...	7694k	8972k	6605k	7302k	4717k	7058k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote	152k65	210k12	101.98	134k50	50k74	130k00
	Acide phosphorique	52.55	61 55	46.10	38.41	23.21	44.36
	— sulfurique	78.32	103.89	45.18	39.21	26 84	58 69
	Chaux	49.38	67.11	36.46	59.94	21 23	42.82
	Magnésie................ .	21.77	29.70	17.96	15.10	10.80	19.06
	Potasse	109.33	214.88	194.52	165.03	76.35	152.02
	Soude	60 17	24.22	23.58	23.44	30.93	32.47
	Oxyde de fer.	29.77	5.45	2.69	18.96	9.15	13.20
	Silice........	141.26	124.17	163.14	116.75	105.28	130.12
A maturité dans le nombre de tiges constaté.	Poids de la récolte sèche....	11797k	11642k	11414k	10771k	10210k	11167k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote	163k48	149k30	128k46	118k64	118k02	135k58
	Acide phosphorique	52.32	50.62	53.00	40.56	43.49	48.00
	— sulfurique	67 00	52.73	52.97	50.85	48.09	54 33
	Chaux...	36.66	39.04	46.43	49.94	35.93	41.60
	Magnésie	19.10	15.69	17.21	19.10	16.54	17.53
	Potasse	146.86	156.95	147.57	136.96	83.00	134 27
	Soude	22.30	33.79	32.05	25.99	37.57	30.34
	Oxyde de fer..............	2.77	7.26	4.86	2.02	24.91	8 36
	Silice	154.29	258.72	349.57	160.02	124.45	209.41
Dans le grain seul.	Poids de la récolte sèche	503 7	5027k	4357k	4241k	4076k	4548k
	Eléments utiles contenus :						
	Azote..	105k07	100k62	81k04	79k98	76k28	88k60
	Acide phosphorique	43 87	41.56	38.60	32.53	35.33	38 38
	— sulfurique	28.20	25.28	18.39	22.12	17.47	22.29
	Chaux	6.30	7 89	7.63	10.69	5.86	7.67
	Magnésie	9.57	11.00	7.71	7.93	9.25	9.09
	Potasse..................	26.39	21.15	18.65	19.21	11.93	19 47
	Soude	1.61	0.85	0.22	2.59	3.58	1.77
	Oxyde de fer.............	0.40	2.56	1 83	0.98	3.91	1.94
	Silice	53.29	67.81	89.24	48.94	70.81	66.02

MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS UTILES ENTRE LA FLORAISON ET LA MATURITÉ

Numéros d'ordre................		1	2	3	4	5	MOYENNE
Matière sèche à l'hectare.........	à floraison	7694k	8972k	6605k	7302k	4717k	7058k
	à maturité	11797	11642	11414	10771	10210	11167
Azote........	à floraison	152k65	210k12	101k98	134.50	50k74	130k00
	à maturité	163.48	149.30	128.46	118.64	118.02	135.58
Acide phosphorique	à floraison	52 55	61.55	46.10	38.41	23.21	44.36
	à maturité	52.32	50.62	53.00	40.56	43.49	48.00
— sulfurique	à floraison	78.32	103.89	45.18	39.21	26 84	58.69
	à maturité	67.00	52.73	52.97	50.85	48.09	54.33
Chaux	à floraison	49.38	67 11	36.46	39.94	21.23	42.82
	à maturité	36.66	39.04	46.43	49.94	35.93	41 60
Magnésie	à floraison	21.77	29 70	17.96	15.10	10.80	19.06
	à maturité	19.10	15.69	17.21	19.10	16.54	17.53
Potasse	à floraison	109.33	214.88	194.52	165.03	76.35	152 02
	à maturité	146.86	156.95	147.57	136 96	83 00	134.27
Soude	à floraison	60.17	24.22	23.58	23.44	30.93	32.47
	à maturité	22.30	33.79	32.05	25.99	37.57	30.34
Oxyde de fer	à floraison	29.77	5.45	2.69	18.96	9 15	13.20
	à maturité	2.77	7 26	4.86	2.02	24.91	8.36
Silice	à floraison	141.26	124.17	163.14	116.75	105.28	130.12
	à maturité	154.29	258.72	349.57	160 02	124.25	209.41

est de même de l'azote, mais à un moindre degré. Quant à la magnésie, son maximum d'importance reste au blé, pour lequel elle présente une migration moyenne de 46,80 %, tandis qu'elle n'est que de 36,35 % pour le seigle, et de 43,26 % pour l'avoine.

Nous avons constaté déjà que la potasse paraît avoir plus d'importance pour l'avoine que

pour le blé, bien que l'avoine se montre plus disposée que le blé à la remplacer partiellement par de la soude. Cependant, son passage dans le grain se trouve exprimé par un pourcentage inférieur à ceux du seigle et du blé de printemps, et peu supérieur à celui du blé d'hiver. Si donc la potasse est plus nécessaire à l'avoine, c'est moins pour la formation du grain que pour le développement de la tige et des feuilles.

Nous pouvons en dire autant de la soude, qui a été absorbée plus largement par l'avoine que par les autres céréales, et qui, cependant, n'a passé dans le grain que pour une très faible

ÉCARTS DE COMPOSITION DES AVOINES

		RICHESSE		ÉCARTS	ÉCARTS °/₀
		Minima	Maxima	absolus	de la richesse maxima
A floraison.	Azote	10.76	23.42	12.66	54.05
	Acide phosphorique	4.92	6.98	2.06	29.51
	— sulfurique	5.37	11.58	6.21	53.63
	Chaux	4.50	7.48	2.98	39.84
	Magnésie	2.15	3.31	1.16	35.04
	Potasse	14.21	29.45	15.24	51.75
A maturité.	Azote	11.03	13.73	2.70	19.66
	Acide phosphorique	3.78	4.66	1.88	40.34
	— sulfurique	4.53	5.67	1.14	20.10
	Chaux	3.08	4.65	1.57	33.76
	Magnésie	1.35	1.78	0.43	24.10
	Potasse	8.13	13.50	5.37	39.04
Dans le grain.	Azote	18.60	20.86	2.26	10.83
	Acide phosphorique	7.67	8.86	1.19	13.43
	— sulfurique	4.22	5.60	1.48	26.43
	Chaux	1.25	2.52	1.27	50.40
	Magnésie	1.77	2.27	0.50	22.02
	Potasse	2.93	5.24	2.31	44.08

POURCENTAGES DES QUANTITÉS DE CHAQUE ÉLÉMENT
AYANT SERVI A LA FORMATION DU GRAIN

Numéros d'ordre		1	2	3	4	5	MOYENNE
Azote	Quantité maxima	163k48	210k12	128k46	134k50	118k02	150k91
	Dans le grain	105.07	100.62	81.04	79.98	76.28	88.60
	°/₀ dans le grain	64.27	47.89	63.12	59.46	64.63	58.71
Acide phosphorique	Quantité maxima	52.55	61.55	53.00	40.56	43.49	50.23
	Dans le grain	43.87	41.56	38.60	32.53	35.33	38.38
	°/₀ dans le grain	83.48	67.52	72.83	80.20	81.24	76.40
Acide sulfurique	Quantité maxima	78.32	103.89	52.97	50.85	48.09	66.82
	Dans le grain	28.20	25.28	18.39	22.12	17.47	22.29
	°/₀ dans le grain	36.00	24.33	34.72	43.50	36.33	33.36
Chaux	Quantité maxima	49.38	67.11	46.43	49.91	35.93	49.76
	Dans le grain	6.30	7.89	7.63	10.69	5.86	7.67
	°/₀ dans le grain	12.76	11.75	16.43	21.40	16.31	15.41
Magnésie	Quantité maxima	21.77	29.70	17.96	19.10	16.54	21.01
	Dans le grain	9.57	11.00	7.71	7.93	9.25	9.09
	°/₀ dans le grain	43.96	37.04	42.93	41.52	55.92	43.26
Potasse	Quantité maxima	146.86	214.88	194.52	165.03	83.00	160.86
	Dans le grain	26.39	21.15	18.65	19.21	11.93	19.47
	°/₀ dans le grain	17.97	9.84	9.59	11.64	14.37	12.10
Soude	Quantité maxima	60.17	33.79	32.05	25.99	37.57	37.91
	Dans le grain	1.61	0.85	0 22	2.59	3.58	1.77
	°/₀ dans le grain	2.67	2.51	0.69	9.96	9.53	4.67
Oxyde de fer	Quantité maxima	29.77	7.26	4.86	18.96	24.91	17.15
	Dans le grain	0.40	2.56	1.83	0.98	3.91	1.94
	°/₀ dans le grain	1.34	35.26	37.65	5.17	15.69	11.31
Silice	Quantité maxima	154.29	258.72	349.57	160.02	124.25	209.37
	Dans le grain	53.29	67.81	89.24	48.94	70.81	66.02
	°/₀ dans le grain	34.54	26.21	25.53	30.58	56.99	31.53

	Au minimum.	Au maximum.	En moyenne.
Acide phosphorique......	67k.52	83k.48	76k.40
Azote..................	47 89	64 63	58 71
Magnésie................	37 04	55 92	43 26
Acide sulfurique........	24 33	43 50	33 36
Silice..................	25 53	56 99	31 53
Chaux...................	11 75	21 40	15 41
Potasse.................	9 59	17 97	12 10
Oxyde de fer............	1 34	37 65	11 31
Soude...................	0 69	9 96	4 67

proportion, ce qui montre bien que son rôle s'est borné, comme nous l'avons précédemment indiqué, au transport de l'azote nitrique au sein du végétal.

Le rang élevé qu'occupe la silice pourrait paraître surprenant, si l'on ne tenait compte de la persistance sur le grain d'avoine, des glumes qui sont très chargées de silice. Si le grain de l'avoine était nu comme celui du blé, il est bien certain que la silice ne s'y trouverait qu'en très faible quantité.

C'est bien probablement à la même raison qu'est due l'importance relative de la chaux, beaucoup plus grande pour l'avoine que pour les blés et le seigle, puisque sa migration est, en moyenne, de 15,41 °/₀, tandis qu'elle n'est que de 7,87 pour les blés d'hiver, 7,14, pour les blés de printemps, et 6,02, pour le seigle.

L'oxyde de fer, qui occupe le 7ᵉ rang avec une migration moyenne de 11,13 °/₀ inférieure à celle du seigle, mais supérieure à celle du blé, semblerait avoir pour l'avoine une certaine importance. Mais il est à remarquer que, pour l'avoine, la migration minima n'est que de 1,34 °/₀, tandis qu'elle est de 9,12 pour le seigle. Si nous observons, en outre, que c'est notre meilleure récolte de seigle (n° 1) qui donne le grain le plus riche en oxyde de fer, tandis que c'est, au contraire, notre plus faible récolte d'avoine qui donne la richesse maxima, nous devrons en conclure, qu'en réalité l'oxyde de fer est beaucoup moins important pour l'avoine que pour le seigle.

Exigences de la production de l'avoine.

On considère généralement comme très bonne, une récolte de 50 hectolitres d'avoine à l'hectare, avec un poids de 50 kilogr. l'hectolitre, soit 2,500 kilogr. pour le poids total du grain récolté. D'après les données indiquées ci-dessus, le grain doit entrer pour 40,66 °/₀, en moyenne, dans la récolte qui doit être, par conséquent, de 6,148 kilogr. Le grain et la paille contiennent en moyenne 14 °/₀ d'humidité. La récolte se trouve donc exprimée par les nombres suivants.

	A l'état normal.	A l'état sec.
Grain.....	2500 k.	2150 k.
Paille.....	3648	3138
Total.....	6148	5288

En procédant à l'égard de cette récolte comme nous l'avons fait pour les blés et pour les seigles, on arrive à préciser, de la manière suivante, les quantités d'éléments utiles nécessaires à sa formation :

EXIGENCES D'UNE RÉCOLTE DE 50 HECTOLITRES D'AVOINE

	Minima.	Maxima.	Moyennes.
Acide phosphorique......	19k.57	28k.22	23k.86
Azote..................	61 87	93 65	77 76
Magnésie................	6 79	12 17	9 48
Acide sulfurique........	20 85	49 48	35 16
Silice..................	64 36	162 50	113 43
Oxyde de fer............	2 27	13 35	7 81
Chaux...................	16 36	46 11	31 23
Potasse.................	35 05	117 47	76 26
Soude...................	12 79	26 97	19 88

La récolte sera d'autant mieux assurée, que sa composition, à l'époque de la floraison, sera plus voisine de celle qui résulte de ces exigences moyennes, ainsi que nous la faisons ressortir dans le tableau suivant, page 902. Mais il doit être bien entendu, comme nous l'avons dit pour les blés, que cette composition n'est pas rigoureusement nécessaire, puisque la plante peut

continuer à absorber certains éléments entre la floraison et la maturité, si les conditions climatériques le lui permettent, et si la terre en est suffisamment pourvue.

COMPOSITION TYPE DE L'AVOINE A FLORAISON

	Pour 1 d'acide phosphorique.	Pour 1.000 kil. de plantes sèches.
Acide phosphorique.......	1.00	6.17
Azote....................	3.26	20.11
Magnésie.................	0.39	2.40
Acide sulfurique.........	1.47	9.06
Silice...................	4.75	29.31
Oxyde de fer.............	0.33	2.04
Chaux....................	1.31	8.08
Potasse..................	3.19	19.68
Soude....................	0.83	5.12

ÉPUISEMENT DU SOL PAR UNE RÉCOLTE D'AVOINE DE 50 HECTOLITRES DE GRAIN

	Paille et grain.	Grain seul.
Acide phosphorique.......	22k.68	18k.15
Azote....................	63 56	41 73
Magnésie.................	8 30	4 30
Acide sulfurique.........	25 64	10 36
Silice...................	102 64	31 58
Oxyde de fer.............	4 12	0 95
Chaux....................	19 78	3 67
Potasse..................	63 08	9 12
Soude....................	13 43	0 88

L'Orge

L'orge est la moins importante de nos céréales. Elle est beaucoup plus cultivée en Angleterre et en Allemagne que chez nous. Elle mérite cependant une sérieuse attention, surtout à cause de sa croissance très rapide, qui permet au cultivateur d'en faire usage, pour utiliser la préparation d'une terre sur laquelle le blé a été détruit par un hiver trop rigoureux. Elle est aussi très utile pour couvrir une semaille de luzerne ou de trèfle.

Nous avons eu beaucoup moins d'occasions d'étudier l'orge que les autres céréales. Nous trouvons cependant dans notre dossier douze analyses répétées à floraison et à maturité, parmi lesquelles cinq ont été faites sur des orges dont le rendement a dépassé 30 hectolitres à l'hectare. Nous réunissons dans des tableaux, (pages 903, 904, 905, 906), toutes les données numériques de ces cinq récoltes, groupées de la même manière que pour les blés, seigles et avoines. Tous ces chiffres appartiennent exclusivement aux orges de printemps, les seules que jusqu'ici nous ayons étudiées.

En résumé, sur 100 kilogr. de chaque élément absorbé par les orges de belle venue, il en passe dans le grain les proportions indiquées dans le tableau de milieu de la page 905.

Exigences de la production de l'orge.

D'après la statistique officielle de 1882, le rendement moyen de l'orge en France a été de 19 hect. 73, soit, en chiffres ronds, 20 hectolitres à l'hectare. Certains départements ont donné une moyenne beaucoup plus élevée. Le département du Nord, par exemple, est arrivé à 40 hect. 75. Mais toute moyenne suppose des minima et des maxima. On peut donc admettre, en pratique, comme une très bonne récolte, un produit de 50 hectolitres à l'hectare. Le poids moyen de l'orge de bonne qualité est de 65 kilogr. l'hectolitre et, d'après nos constatations ci-dessus reproduites, le grain représente en moyenne 42.27 °/₀ de la récolte totale. Si, en outre, on tient compte de ce que l'orge retient en moyenne 13 °/₀ d'eau, on arrive, pour une récolte de 50 hectolitres, aux poids suivants :

	A l'état normal.	A l'état sec.
Grain......	3250 k.	2827 k.
Paille......	4438	3861
Total......	7688	6688

	Numéros d'ordre......	1	2	3	4	5	MOYENNE
	1° *Données culturales recueillies.*						
A floraison	Tiges au mètre carré	618	418	319	435	418	441.6
	Tige moyenne sèche........	1g340	1g200	1g050	1g130	1g190	1g182
	Matière sèche à l'hectare....	8284k	5020k	3353k	4919k	4983k	5311k
A maturité.	Tiges au mètre carré......	521	500	374	320	287	400.4
	Tige moyenne sèche	1g749	1g761	1g708	1g683	1g422	1g665
	Grain sec par épi..........	0 681	0.661	0.761	0.731	0.668	0.700
	Grain °/₀ de la récolte	38.95	37.51	44 57	43.42	46.93	42.276
	Poids de 1000 grains secs....	32g79	31g73	37g93	39g82	40g20	36g495
	Récolte sèche à l'hectare. Grain	35[illegible]3k	3305k	2849k	2342k	1917k	2793k
	Paille	5568	5504	3542	3048	2167	3966
	Total	9121	8809	6391	5390	4084	6759
	2° *Résultats des analyses dans* 1,000 *kil. de matière sèche :*						
A floraison.	Azote	22k94	17k07	13k64	12k94	11.10	15.54
	Acide phosphorique	6.99	3.85	4.89	5.79	4.67	5.24
	Acide sulfurique	9.86	6.46	7.88	8.83	5.87	7.78
	Chaux	7.68	5.89	7.19	6.69	4.82	6.45
	Magnésie	2.68	2.35	2.69	2.34	2.12	2.44
	Potasse	21.42	18.44	20.85	25.10	16.14	20.39
	Soude	2.59	2.21	2.48	1.06	0.79	1.83
	Oxyde de fer	0.40	1.83	1.63	1.12	1.61	1.32
	Silice	24.56	40.71	28.10	32.01	62.03	37.48
A maturité.	Azote	13.09	11.15	11.60	11.81	10.30	11.59
	Acide phosphorique	4.31	3 55	3.79	5.20	4.87	4.34
	— sulfurique	5.23	3.85	5.23	5 49	6.71	5.30
	Chaux	3.74	5.21	3.99	2.40	3.40	3.75
	Magnésie	1.67	1.67	2.02	1.55	1 82	1.75
	Potasse	12.60	13.60	10.17	8.90	10 39	11.13
	Soude	1.56	2.01	0.65	0.29	1.29	1.16
	Oxyde de fer	1.12	2.13	1.13	0.66	1.61	1.33
	Silice	13.15	33.79	34.59	33.67	41.91	31.42
Dans le grain seul.	Azote	19.92	20.36	18.94	19 52	16.24	18.996
	Acide phosphorique	8.02	8.75	7.87	9.90	9.17	8.742
	— sulfurique	4.49	4.44	4.34	4.12	3 94	4.266
	Chaux	0.78	1.06	0.54	0.51	0.74	0.726
	Magnésie	2.08	2.12	2.07	2.18	2.07	2 104
	Potasse	7.25	6.83	6.38	6.29	7.12	6.774
	Soude	0.56	0.31	0.84	0.35	0.60	0.532
	Oxyde de fer	0.24	0.51	0.46	0.08	0 23	0.344
	Silice	3.29	8.59	5.57	5.27	11.05	6.754

ÉCARTS DE COMPOSITION DES ORGES DE PRINTEMPS

		RICHESSE		ÉCARTS	ÉCARTS °/₀ de la richesse maxima
		Minima	Maxima	absolus	
A floraison.	Azote	11.10	22.94	11.84	51.61
	Acide phosphorique	3 85	6.99	3.14	44.92
	— sulfurique	5.87	9.46	3.59	37.94
	Chaux	4.82	7.68	2.86	37.24
	Magnésie	2.12	2 68	0 56	21.26
	Potasse	16.14	21.42	5.28	24.18
A maturité.	Azote	10. 30	13.09	2.79	21.31
	Acide phosphorique	3.55	5.20	1.65	31.73
	— sulfurique	3.85	6.71	2.86	42.62
	Chaux	2.40	5.21	2.81	53.93
	Magnésie	1.55	2.02	0.47	23.26
	Potasse	8.90	13.60	4.50	33.09
Dans le grain.	Azote	16.24	20.36	4.12	20.23
	Acide phosphorique	7.87	9.90	2.03	20.50
	— sulfurique	3.94	4.49	0.55	12.25
	Chaux	0.51	1.06	0.55	51.88
	Magnésie	2.07	2.18	0.11	5.04
	Potasse	6.29	7.25	0.96	13.24

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE

	Numéros d'ordre.....	1	2	3	4	5	MOYENNE
A floraison dans le même nombre de tiges qu'à maturité.	Poids de la récolte sèche....	6981k	6000k	3930k	3613k	3421k	4789k
	Éléments utiles contenus :						
	Azote	160k14	102k42	53k60	46k79	37k97	80k184
	Acide phosphorique........	48.79	23.10	19.22	20.93	15.97	25.602
	— sulfurique...... ...	68.83	38.76	30.96	31.93	20.08	38.112
	Chaux	53.61	35.34	28.26	24.19	16.48	31.576
	Magnésie	18.70	14.10	10.57	8.46	7.25	11.816
	Potasse	149.53	110.64	81.94	90.76	55.21	97.616
	Soude..................	18.08	13.26	9.74	8.83	2.70	10.522
	Oxyde de fer.............	2.82	10.98	6.40	4.04	5.50	5.948
	Silice	171.45	244.26	110.43	115.74	212.20	170.816
A maturité dans le nombre de tiges constaté.	Poids de la récolte sèche..	9121k	8809k	6391k	5390k	4084k	6759k
	Éléments utiles contenus :						
	Azote..................	119k44	98k22	74k13	63k69	42k06	79k508
	Acide phosphorique........	39.28	31.27	24.22	28.03	19.88	28.536
	— sulfurique	47.69	33.91	33.42	29.58	27.40	37.200
	Chaux..................	34.07	45.39	25.49	12.96	13.88	26.358
	Magnésie	15.23	14.71	12.90	8.39	7.43	11.732
	Potasse.................	114.92	119.80	64.99	48.02	42.42	78.030
	Soude..................	14.15	17.70	4.15	1.58	5.26	8.568
	Oxyde de fer........	10.24	18.76	7.22	3.57	6.57	9.272
	Silice	120.05	297.66	221.06	121.56	183.39	188.744
Dans le grain seul.	Poids de la récolte sèche..	3553k	3305k	2849k	2342k	1917k	2793k
	Éléments utiles contenus :						
	Azote	70k77	67k29	52k82	45k71	31k13	53k544
	Acide phosphorique.......	28.50	28.91	22.42	23.18	17.57	24.116
	— sulfurique	15.95	13.56	12.33	9.65	7.55	11.808
	Chaux...................	2.77	3.50	1.54	1.19	1.42	2.084
	Magnésie.................	7.41	7.00	5.91	5.10	3.97	5.878
	Potasse..................	25.77	22.57	18.17	14.73	13.65	18.978
	Soude.......	1.99	1.02	2.40	0.82	1.15	1.476
	Oxyde de fer.............	0.86	1.68	1.32	0.19	0.44	0.878
	Silice..................	11.69	28.39	21.56	12.34	21.18	19.032

MOUVEMENT DES ÉLÉMENTS UTILES ENTRE LA FLORAISON ET LA MATURITÉ

Numéros d'ordre...............		1	2	3	4	5	MOYENNE
Matière sèche à l'hectare	à floraison	6981k	6000k	3930k	3613k	3421k	4789k
	à maturité	9121	8809	6391	5390	4084	6759
Azote..	à floraison	160k14	102.42	53k60	46k79	37 97	80k184
	à maturité	119.44	98.22	74.13	63.69	42.06	79.508
Acide phosphorique............	à floraison	48.79	23.10	19.22	20.93	15.97	25.602
	à maturité	39.28	31.27	24.22	28.03	19.88	28.536
— sulfurique..	à floraison	68.83	38.76	30.96	31.93	20.08	38.112
	à maturité	47.69	33.91	33.42	29.58	27.40	37.200
Chaux	à floraison	53.61	35.34	28.26	24.19	16.48	31.576
	à maturité	34.07	45.39	25.49	12.96	13.88	26.358
Magnésie	à floraison	18.70	14.10	10.57	8.46	7.25	11.816
	à maturité	15.23	14.71	12.90	8.39	7.43	11.732
Potasse.....	à floraison	149.53	110.64	81 94	90.76	55.21	97.616
	à maturité	114.92	119.80	64.99	48.02	42 42	78.030
Soude	à floraison	18.08	13.26	9.74	8.83	2.70	10.522
	à maturité	14.15	17.70	4.15	1.58	5.26	8.568
Oxyde de fer	à floraison	2.82	10.98	6.40	4.04	5.50	5.948
	à maturité	10.24	18.76	7 22	3.57	6.57	9.272
Silice............	à floraison	171.45	244.26	110.43	115.74	212.20	170 816
	à maturité	120.05	297.66	221.06	121.56	183 39	188.744

POURCENTAGES DES QUANTITÉS DE CHAQUE ÉLÉMENT

AYANT SERVI A LA FORMATION DU GRAIN

Numéros d'ordre.............		1	2	3	4	5	MOYENNE
Azote..................	Quantité maxima...	160^{k}14	102^{k}42	74^{k}13	63^{k}69	42^{k}06	88^{k}488
	Dans le grain.......	70.77	67.29	52.82	45.71	31 13	53.544
	°/₀ dans le grain....	44.19	65.70	71.25	71.76	74.01	60.51
Acide phosphorique.....	Quantité maxima...	48.79	31.27	24.22	28.03	19.88	30.438
	Dans le grain.......	28.50	28.91	22.42	23.18	17 57	24.116
	°/₀ dans le grain...	58.41	92.45	92.57	82.70	88.38	79.23
— sulfurique........	Quantité maxima...	68.83	38.76	33.42	31.93	27.40	40.07
	Dans le grain.......	15.95	13.56	12.33	9.65	7.55	11.81
	°/₀ dans le grain....	23.18	34.98	33.90	30.22	27.55	29.48
Chaux	Quantité maxima...	53.61	45.39	28.26	24.19	16.48	33.586
	Dans le grain	2.77	3.50	1.54	1.19	1.42	2.084
	°/₀ dans le grain....	5.17	7.71	5.45	4.92	8.62	6.20
Magnésie	Quantité maxima...	18 70	14.71	12.90	8.46	7.43	12.440
	Dans le grain	7.41	7.00	5.91	5.10	3.97	5.878
	°/₀ dans le grain....	39.62	47.58	45.81	60 24	53.43	47.25
Potasse..	Quantité maxima...	149.53	119.80	81.94	90.76	55.21	99.448
	Dans le grain.......	25.77	22.57	18.17	14.73	13.65	18.978
	°/₀ dans le grain....	17.23	18.84	22.17	16.23	24.72	19.08
Soude	Quantité maxima...	18.08	17.70	9.74	8.83	5.26	11 922
	Dans le grain.......	1.99	1.02	2.40	0.82	1.15	1.476
	°/₀ dans le grain....	11.00	5.76	24.64	9.28	21.86	12.38
Oxyde de fer.....	Quantité maxima...	10.24	18.76	7.22	4.04	6.57	9.366
	Dans le grain.......	0.86	1.68	1.32	0.19	0.44	0.898
	°/₀ dans le grain....	8.40	8.95	18.29	4.70	6.70	9.58
Silice.................	Quantité maxima ..	171.45	297.66	221.06	121.56	212.20	204.786
	Dans le grain.......	11.69	28.39	21 56	12.34	21.18	19.032
	°/₀ dans le grain....	6.82	9.54	9.75	10.15	9.98	9.29

PROPORTIONS CENTÉSIMALES DES ÉLÉMENTS PASSÉS DANS LE GRAIN

	Au minimum.	Au maximum.	En moyenne.
Acide phosphorique	58k.41	92k.57	79k.23
Azote	44 19	71 76	60 51
Magnésie............	39 62	60 24	47 25
Acide sulfurique.........	23 18	34 98	29 48
Potasse...	16 23	24 72	19 08
Soude....................	5 76	21 86	12 38
Oxyde de fer..	4 70	18 29	9 58
Silice..................	6 82	10 15	9 29
Chaux.............. ...	4 92	8 62	6 20

EXIGENCES D'UNE RÉCOLTE DE 50 HECTOLITRES D'ORGE

(PAILLE ET GRAIN)

	Minima.	Maxima.	Moyennes.
Acide phosphorique.	24k.03	47k.91	35k.47
Azote................	63 78	130 25	97 01
Magnésie............ ..	9 71	15 30	12 50
Acide sulfurique.........	31 84	54 76	43 30
Potasse	71 93	126 28	99 10
Soude..................	3 97	41 22	22 59
Oxyde de fer.......... .	1 23	30 69	15 96
Silice......	91 63	458 04	274 83
Chaux...............	22 85	36 41	29 63

COMPOSITION TYPE DE L'ORGE A FLORAISON

	Pour 1 d'acide phosphorique.	Pour 1.000 kil. de plantes sèches.
Acide phosphorique... ...	1k.	5k.24
Azote...	2 73	14 30
Magnésie................	0 35	1 83
Acide sulfurique.........	1 22	6 39
Potasse..................	2 79	14 61
Soude...............	0 64	3 35
Oxyde de fer.......	0 45	2 36
Silice....................	7 75	39 30
Chaux....................	0 83	4 35

ÉPUISEMENT DU SOL PAR UNE RÉCOLTE D'ORGE DE 50 HECTOLITRES DE GRAIN

	Paille et grain.	Grain seul.
Acide phosphorique.......	29k.02	24k.71
Azote	106 34	53 71
Magnésie......	11 70	5 95
Acide sulfurique..........	35 44	12 07
Potasse...................	74 44	19 15
Soude...	7 76	1 50
Oxyde de fer........	8 89	0 97
Silice	210 14	19 09
Chaux.....................	25 08	2 05

Le Sarrasin.

Le sarrasin ou blé noir a été classé dans les céréales, bien qu'il n'appartienne pas à la famille des graminées, qui fournit toutes les autres plantes de cette classe. Il doit cette place à l'analogie que présente son grain avec ceux de la famille des graminées au point de vue de ses qualités alimentaires.

D'une manière générale, la culture du sarrasin a beaucoup moins d'importance, en France, que celle du blé, du seigle, de l'avoine, et de l'orge. Mais, pour les pays qui la pratiquent, elle présente une importance de premier ordre, car elle leur fournit leur principale ressource alimentaire.

Il résulte, en effet, de la statistique de 1882, que pendant que la France entière consacrait plus de 7 millions d'hectares à la culture du froment, celle du sarrasin n'en occupait que six à sept cent mille, c'est-à-dire à peine un dixième. Mais, en revanche, si on compare les deux cultures dans les seuls départements qui forment l'ancienne province de Bretagne, on trouve les chiffres suivants :

STATISTIQUE DU BLÉ ET DU SARRASIN EN BRETAGNE

DÉPARTEMENTS	SURFACE OCCUPÉE		PRODUIT EN GRAIN	
	Par le Blé.	Par le Sarrasin	Blé.	Sarrasin.
	Hectares.	Hectares.	Hectol.	Hectol.
Finistère	47.992	34.458	743.876	565.111
Côtes-du-Nord	99.195	71.230	1.730.953	1.299.947
Morbihan	39.851	59.954	596.569	1.218.865
Ille-et-Vilaine.	139.811	94.888	2.056.620	1.689.006
Loire-Inférieure	152.617	35.883	2.594.489	570.540
Maine-et-Loire	165.014	2.588	2.854.742	39.079
Totaux. . . .	644.580	299 001	10.577.249	5.382.548

On voit que pour le Morbihan, la culture du sarrasin est plus étendue que celle du blé, et produit une quantité de grain presque double. Dans le Finistère et les Côtes du Nord, le blé

l'emporte, mais avec une différence assez faible. Enfin, dans l'ensemble des départements bretons, la production du sarrasin est à peu près la moitié de celle du blé.

La quantité totale de sarrasin produite en 1882 par la France entière était de 11,165,679 hectolitres, et la Bretagne seule en avait fourni presque la moitié.

Le sarrasin est la céréale des terres pauvres. Il réussit sur des sols où le blé refuse de pousser, et constitue, par conséquent, une ressource précieuse pour les pays qui, comme le Morbihan, possèdent de grandes surfaces dans ces conditions. Mais il lui faut un climat calme et régulier pendant sa période de végétation qui n'est guère que de trois à quatre mois. C'est pourquoi il s'accommode fort bien des climats maritimes.

Les grandes agitations atmosphériques lui sont très nuisibles, car dans sa jeunesse ses tiges très tendres se cassent facilement. Plus tard, ses larges feuilles donnent beaucoup de prise au vent qui les lacère, et les fait tomber prématurément. Enfin, sa floraison s'opérant successivement, il a des graines mûres bien avant le terme de sa végétation, et ces graines, se détachant très facilement de la plante, se trouvent perdues lorsque le vent vient l'agiter un peu trop fortement.

Le mode de végétation du sarrasin est bien différent de celui des céréales appartenant à la famille des graminées. Au lieu d'une tige droite portant un épi unique dont toutes les parties fleurissent et mûrissent à peu près en même temps, le sarrasin forme des tiges plus ou moins ramifiées, avec des inflorescences qui apparaissent successivement, comme nous venons de le dire. La maturation se fait de même.

Il en résulte nécessairement que, pendant que la tige et les feuilles se vident au profit des premiers grains formés, les racines doivent continuer leur travail d'absorption avec une activité croissante, pour fournir aux tiges et aux feuilles les matériaux nécessaires à la formation de nouveaux grains. A mesure que les feuilles les plus anciennes sont épuisées, elles jaunissent et se détachent; mais il s'en forme constamment de nouvelles, jusqu'à ce que l'abaissement de la température vienne mettre un terme à la végétation du sarrasin qui, même à maturité aussi complète que possible, présente souvent des fleurs flétries par la fraîcheur des nuits.

La végétation du sarrasin est d'une activité remarquable, car elle s'accomplit entièrement en 3 à 4 mois; aussi cette plante est-elle très fréquemment employée pour les expériences de culture artificielle, qui sont d'autant plus faciles que le résultat cherché peut être plus rapidement obtenu.

On en connaît plusieurs variétés, dont les principales sont le sarrasin commun ou sarrasin noir, le sarrasin gris au sarrasin argenté, et le sarrasin de Tartarie, qui a donné le sarrasin seigle qui n'en diffère que par la couleur et la forme de son grain qui ressemble un peu au seigle.

La variété la plus généralement cultivée est le sarrasin gris ou argenté. Le sarrasin seigle mériterait d'appeler l'attention des cultivateurs, à cause de son grand développement et de sa production plus abondante, pourvu que le sol soit capable de fournir à ses exigences plus élevées.

Pour éclairer l'histoire chimique du sarrasin, la première question à résoudre, comme nous l'avons fait pour les autres céréales, était celle de l'époque où il convient de prendre les échantillons pour les soumettre à l'analyse.

Ce que nous venons de dire de sa végétation semble indiquer que la plante doit s'accroître et absorber jusqu'à la fin, puisque sa végétation n'est arrêtée que par l'abaissement de la température. Nous avons cependant voulu savoir par l'expérience s'il en était vraiment ainsi, et, pour cela, nous avons fait prendre des échantillons, au moment de la pleine floraison et à la maturité dans les mêmes champs en 1876, 1877 et 1883. En 1880, nous avons fait la comparaison aux deux époques, au moyen de cultures en pots faites dans des conditions absolument identiques, l'un des pots étant récolté lors de la pleine floraison, et l'autre à maturité aussi complète que possible. Voici les résultats que nous avons ainsi obtenus :

Nos d'ordre.	PROVENANCE	POIDS D'UNE TIGE MOYENNE SÈCHE	
		en pleine floraison	à maturité
1	Sarrasin gris de Normandie 1876	0g.807	2g.603
2	— — de Verrières 1877	3 510	4 090
3	— seigle de Verrières 1877	6 380	14 030
4	— gris de Sologne 1883	3 172	3 841
5	— — cultivé en pots en 1880	2 420	3 836

L'analyse de ces 10 échantillons nous a donné les résultats suivants, pour 1,000 de matière sèche (1):

		N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
En pleine floraison.	Azote	15.38	12.88	10.98	26.94	12.26
	Acide phosphorique	3.15	19.03	11.53	6.58	14.65
	Chaux	40.05	23.75	15.15	30.97	14.07
	Magnésie	6.21	5.73	3.13	7.89	4.69
	Potasse	36.80	42.26	26.45	48.57	35.32
	Soude	1.11	0.00	1.42	1.50	5.61
	Oxyde de fer	3 90	2.72	0.97	1.79	2.78
	Silice	56.97	37.37	14.26	8.42	7.49
A maturité.	Azote	14.84	13.00	11.16	19.72	13.22
	Acide phosphorique	8.76	12.38	8.03	7.79	15.83
	Chaux	31.03	13.52	11.03	17.73	16.48
	Magnésie	7.36	4.87	1.50	5.22	3.56
	Potasse	16.32	21.08	19.29	30.63	27.15
	Soude	0.71	3.35	3.05	1.01	6.88
	Oxyde de fer	5.31	4.55	1.57	1.56	3.36
	Silice	69.88	219.64	21.30	11.81	9.67

A l'aide de ces données, nous avons calculé les quantités d'éléments utiles contenus dans un même nombre de pieds aux deux époques, et nous avons pris pour ce calcul le nombre 2,000,000, qui représente à peu près le produit d'un hectare de terre, au moins pour le sarrasin gris Pour le sarrasin seigle, qui prend un plus grand développement, ce nombre est très probablement exagéré. Mais nous n'avons aucune donnée nous permettant de le modifier, ce qui du reste n'a aucune importance pour la question qui nous occupe.

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS 2,000,000 DE TIGES SÈCHES

Numéros d'ordre		1	2	3	4	5
Matière sèche produite	à floraison	1614k	7020k	12760k	6344k	4840k
	à maturité	5206	8180	28060	7682	7672
Azote	à floraison	24k81	125k27	140k10	170k91	59k30
	à maturité	77.28	106.34	313.15	151.49	101.42
Acide phosphorique	à floraison	4.90	185.08	147.25	41.74	68.04
	à maturité	45.75	101.26	225.32	59.84	121.44
Chaux	à floraison	6.37	130.98	193.31	196.47	68.08
	à maturité	199.81	110.53	309.50	136.20	126.42
Magnésie	à floraison	3.43	55.72	39.94	50.06	22.68
	à maturité	39.42	39.82	42.09	40.10	27.30
Potasse	à floraison	59.53	411.02	337.50	308.26	170.92
	à maturité	87.59	172.44	541.28	235.30	208.28
Soude	à floraison	4.48	0.00	18.12	9.51	27.12
	à maturité	2.81	27.40	85.58	7.76	52.78
Oxyde de fer	à floraison	5.93	26.44	12.38	11.35	13.44
	à maturité	26.65	37.22	44.05	11.98	25.76
Silice	à floraison	94.51	363.46	181.96	53.55	36.24
	à maturité	353.17	1796.66	590.10	90.72	74.18

Dans le sarrasin de Normandie (n° 1), tous les éléments ont augmenté jusqu'à la maturité, à part la soude, probablement parce que le terrain en contenait peu. Cet élément n'a d'ailleurs que peu d'importance pour le sarrasin, puisque le très beau sarrasin de Verrières (n° 2) n'en contient pas à floraison. Dans les sarrasins gris de Verrières (n° 2) et de Sologne (n° 4) nous constatons, au contraire, une diminution des principaux éléments, ce qui tient, sans aucun doute, à la quantité de feuilles perdues, car on voit que l'augmentation de poids de la matière sèche produite est relativement faible pour ces deux sarrasins.

Enfin, pour le sarrasin seigle de Verrières (n° 3) et le sarrasin gris cultivé en pots (n° 5), les augmentations de poids sont considérables; aussi voit-on tous les éléments augmenter largement de la pleine floraison à la maturité.

Ce moment de la pleine floraison est d'ailleurs assez difficile à saisir, et il est bien probable que les échantillons des numéros 1, 3 et 5 ont été pris plus tôt, relativement, que ceux des numéros 2 et 4.

(1) Nous ne mentionnons pas l'acide sulfurique, dont les dosages faits par la méthode classique (incinération) n'ont aucune valeur. Nous n'avons pu retrouver que l'échantillon n° 4, dont nous avons refait le dosage par la nouvelle méthode. On le trouvera au tableau.

La perte des feuilles qui tombent après résorption, et qui est plus ou moins grande suivant que l'atmosphère a été plus ou moins agitée, est aussi une cause grave de perturbation pour ce genre de recherche. Mais au n° 5, il n'y a pas eu de perte de feuilles, car on a eu soin de les recueillir à mesure qu'elles se détachaient, et de les réunir ensuite à la récolte. Il est donc bien certain que le sarrasin s'accroît et s'enrichit jusqu'à sa complète maturité, et que si l'on veut avoir la mesure de ses exigences et de la perte qu'il fait éprouver au sol qui le produit, il faut l'analyser lorsqu'il est mûr. Il en résulte forcément que nous ne pouvons suivre à l'égard du sarrasin la méthode qui nous a servi à fixer les exigences des autres céréales.

Outre les analyses qui viennent d'être rapportées, nous en possédons un grand nombre d'autres qui ont été faites sur nos récoltes d'expériences, mais dont le grain n'a pas été analysé à part, les récoltes étant trop faibles pour permettre ce travail.

Nous nous bornerons donc, pour le moment, à examiner les analyses des récoltes de grande culture dont la composition du grain a pu être déterminée. Or, nous n'en possédons qu'une seule dans ces conditions, c'est celle du sarrasin de Sologne, dont nous avons donné les chiffres à floraison et à maturité, sous le n° 4 du tableau précédent. Mais M. Lechartier en a publié trois autres, une en 1879, et deux en 1880 (1).

Nous ne tenons aucun compte des analyses plus anciennes dont les tables de Wolff ont donné les moyennes, parce qu'elles remontent à des époques où les méthodes d'analyse offraient peu de sécurité, et que nous sommes sans aucun renseignement sur la provenance et le développement des échantillons analysés.

M. Lechartier a analysé séparément la paille et le grain de ses récoltes. Mais, comme il a eu soin de faire connaître les poids respectifs de la paille et du grain de ses échantillons, nous avons pu réunir par le calcul les deux analyses, pour avoir la composition de la récolte entière, ainsi que nous l'établissons dans le tableau suivant :

Numeros d'ordre	1	2	3	4	MOYENNE
1° Données culturales recueillies.					
Poids d'une tige sèche moyenne	3g.841	?	?	?	3g.841
Grain sec par tige moyenne	1 222	?	?	?	1 222
Grain °/₀ de la récolte sèche	31 81	53.69	38.70	30.69	38 722
Récolte sèche à l'hectare. Grain	1368k.	?	?	?	1368k.
Récolte sèche à l'hectare. Paille	1934	?	?	?	1934
Total	4302	?	?	?	4302
2° Composition des 1.000 kil. de matière sèche.					
Azote	19k.72	14k.38	16k.50	14k.77	16k.342
Acide phosphorique	7 79	4 64	7 87	11 03	7 832
— sulfurique	4 37	?	?	?	4 37
Chaux	17 73	10 68	11 34	8 47	12 055
Magnésie	5 22	6 41	4 91	4 17	5 177
Potasse	30 63	9 14	23 19	33 10	24 015
Soude	1 01	1 02	0 87	0 45	0 837
Oxyde de fer	1 56	0 57	0 81	0 71	0 912
Silice	11 81	1 39	0 31	1 16	3 667
Chlore	»	3 02	5 77	10 72	6 503
3° Composition des grains par 1.000 kil. de matière sèche.					
Azote	21k.40	19k.12	23k.17	22k.06	21k 437
Acide phosphorique	9 24	6 78	10 22	9 65	8 972
— sulfurique	4 62	?	?	?	4 62
Chaux	1 55	1 13	2 39	1 04	1 527
Magnésie	3 36	3 22	3 54	3 80	3 480
Potasse	5 98	5 06	6 15	6 49	5 920
Soude	0 89	0 77	0 18	0 13	0 492
Oxyde de fer	0 32	0 12	0 07	0 05	0 140
Silice	0 00	Traces	0 07	0 00	0 017
Chlore	»	0 12	0 15	0 14	0 136

Le sarrasin n° 1 est le sarrasin de Sologne, dont il a été déjà fait mention dans les tableaux précédents. Il a été récolté sur un sol sablonneux très pauvre dépendant du domaine de la Rébutinière, appartenant à M. Rousseau, à Salbris (Loir-et-Cher). Ce sol avait reçu une dose convenable d'engrais chimiques, et la récolte eût été magnifique sans un violent orage qui l'a en partie saccagée. L'échantillon qui nous a été envoyé a été pris sur 1 mètre carré, et nous l'avons rapporté à l'hectare par le calcul. Malgré l'accident arrivé à cette récolte, le rendement de 1,368 kilogr. de grain sec à l'hectare, soit 1,590 kilogr. de grain normal à 14 °/₀

(1) *Annales agronomiques*. T. VI, page 149 et Tome VII, page 376.

d'humidité, représente tout près de 25 hectolitres de 65 kilogr. (exactement 24 hect. 46). Or, d'après la statistique de 1882, le rendement moyen du sarrasin a été pour toute la France de 17 hect. 29 à l'hectare;et il n'y a que quatre départements dont le rendement moyen atteint ou dépasse 20 hect. ; ce sont :

l'Allier, avec..........	20 hect. 97	le Morbihan, avec.	20 — 33
la Haute-Loire, avec....	20 — 00	et les Deux-Sèvres, avec	20 — 98

Le rendement de 25 hectolitres peut donc être considéré comme une bonne récolte. Mais la composition que nous avons trouvée à ce sarrasin est certainement celle d'une récolte encore meilleure, car l'orage avait certainement fait tomber une partie du grain produit, ce qui a fait descendre la proportion de grain à 31.81 %, alors qu'elle eût été sensiblement plus élevée, sans cette perte.

Le sarrasin n° 2 a été pris à Cesson (Ille-et-Villaine) par M. Lechartier, qui en a donné l'analyse en 1879. Le sarrasin n° 3 est de même provenance, mais de la récolte de 1880.

Enfin, le sarrasin n° 4, récolté aussi en 1880, a été pris à Saint-Jacques (Ille-et-Villaine). M. Lechartier n'ayant pas indiqué la surface d'où provenaient ses échantillons, ni le rendement à l'hectare des pièces sur lesquelles ils ont été pris, nous ne pouvons préciser l'importance de ces trois récoltes.

Pour utiliser ses analyses, nous les rapporterons, comme pour le sarrasin de Sologne n° 1, à un rendement de 25 hectolitres avec la paille correspondante dans les proportions données par M. Lechartier. On trouvera les résultats de ces calculs dans le tableau suivant :

ÉLÉMENTS UTILES CONTENUS DANS LA RÉCOLTE ENTIÈRE D'UN HECTARE
ESTIMÉE A 25 HECTOLITRES DE GRAIN

Numéros d'ordre............	1	2	3	4	MOYENNE
Récolte sèche — Grain...	1397k50	1397k50	1397k50	1397k50	1397k50
Récolte sèche — Paille	2995.10	1205.43	2213.60	3155.50	2392.41
Total	4392.60	2602.93	3611.10	4553.00	3789.91
Éléments utiles contenus dans la récolte entière.					
Azote..................	86k62	37k45	59k58	67k27	62k73
Acide phosphorique..........	34.21	12.09	28.43	50 21	31.23
— sulfurique..........	19.22	»	»	»	19.22
Chaux	77.57	27.81	40.95	28.59	43.73
Magnésie	23.03	16.68	17.74	19.00	19.11
Potasse	135.14	24.03	83.74	150.75	98.41
Soude..................	4.46	2.67	3.17	2.07	3.09
Oxyde de fer	6.88	1.50	2.93	3.22	3.63
Silice	52.10	3.63	1.14	5.30	15.54
Chlore..................	»	7.88	20.84	48.82	25.84
Éléments utiles dans le grain seul.					
Azote	29.91	26.72	32.38	30.83	29.96
Acide phosphorique	12.91	9.47	14.28	13.48	12.53
— sulfurique	6 46	»	»	»	6.46
Chaux	2.17	1.58	3.34	1.45	2.13
Magnésie..................	4.69	4.50	4.95	5.31	4.86
Potasse	8.36	7.07	8.59	9.07	8.27
Soude	1.24	1.08	0.25	0.18	0.69
Oxyde de fer	0.45	0.17	0.10	0.07	0.20
Silice..................	0.00	Traces.	0.10	0.00	0.02
Chlore..................	»	0.17	0.21	0.19	0.19
Pourcentage de chaque élément passé dans le grain.					
Azote..................	34.53	71.35	54.35	45.83	47.76
Acide phosphorique	37.74	78.33	50.25	26.85	39.80
— sulfurique	33.61	»	»	»	33.61
Chaux..................	2.80	5.68	8.16	5.07	4.87
Magnésie..................	20.36	26 98	27.90	27.95	25.43
Potasse..................	6.19	29.42	10.26	6.02	8 40
Soude..................	27.80	40.45	7.89	8.69	22.33
Oxyde de fer	6.54	11.33	3.41	2.17	5.50
Silice..................	0.00	Traces.	8.77	0.00	0.12
Chlore..................	»	2.15	1.00	0.38	0.73

Il résulte des chiffres réunis dans les tableaux précédents :

1° Que le sarrasin à égalité de développement est beaucoup plus exigeant que le blé, puisqu'il faut, en moyenne, pour produire 1000 kilogr. de sarrasin mûr, pour ne parler que des éléments les plus essentiels :

Azote	16k.34	au lieu de	11k.56	pour le blé.
Acide phosphorique	7 83	»	4 23	»
» sulfurique	4 37	»	4 39	»
Chaux	12 05	»	2 87	»
Magnésie	5 18	»	1 34	»
Potasse	24 01	»	6 19	»

Cependant les exigences du grain de sarrasin diffèrent assez peu de celles du blé, ainsi que le montre la comparaison des deux compositions moyennes :

	DANS 1.000 k.	
	de Sarrasin sec.	de Blé sec.
Azote	21k 44	20k.80
Acide phosphorique	8 97	9 15
— sulfurique	4 62	3 81
Chaux	1 53	0 76
Magnésie	3 48	2 06
Potasse	5 92	5 09

Si donc le sarrasin est plus exigeant, c'est surtout pour faire face à la production de sa paille, qui ne cesse pas de végéter, et continue à absorber et à élaborer les éléments du sol pour les tenir à la disposition des grains qui continueraient à se former si la saison froide ne venait paralyser son activité.

2° Que la composition du sarrasin est encore plus variable que celle du blé. Nous trouvons, en effet, dans la composition millésimale de nos quatre sarrasins, les écarts suivants, que nous rapprochons de ceux qui ont été constatés pour les blés, afin d'en faciliter la comparaison :

		RICHESSE		ÉCARTS	ÉCARTS 0/0 du maximum	
		Maxima.	Minima.	absolus.	Pour le Sarrasin.	Pour le Blé.
Dans la plante mûre entière.	Azote	14.38	19.72	5.34	27.08	48.58
	Acide phosphorique	4.64	11.03	6.39	57.93	24.88
	Chaux	8.47	17.73	9.26	52.22	45.36
	Magnésie	4.17	5.22	1.05	20.11	35.50
	Potasse	9.14	33.10	23.96	72.39	48.64
Dans le grain seul.	Azote	19.12	23.17	4.05	17.48	27.65
	Acide phosphorique	6.78	10.22	3.44	33.66	8.07
	Chaux	1.04	2.39	1.35	56.48	23.59
	Magnésie	3.22	3.80	0.58	15.26	32.68
	Potasse	5.06	6.49	1.43	22.03	24.54

La composition du sarrasin est tellement sensible aux moindres influences, que dans une série d'expériences en pots que nous avons faites en 1881, il a suffi de faire varier le mode de combinaison de l'acide phosphorique, pour produire des écarts de composition très importants, toutes choses étant égales d'ailleurs, ainsi que le montre la comparaison des analyses des cinq récoltes suivantes que nous rapportons à l'hectare pour en faciliter la comparaison avec celles de la grande culture :

Numéros d'ordre	1	2	3	4	5
Nombre de tiges au mètre carré	250	250	250	250	250
Poids moyen d'une tige sèche	2g889	2g622	2g553	2g803	2g538
Grain sec par tige moyenne	0.6554	0.6095	0.4761	0.243	0.430
Grain °/₀ de la récolte	22.69	23.24	18.64	8.67	17.06
Récolte sèche à l'hectare. Grain	1638k	1524k	1190k	607k	1082k
Paille	5584	5031	5142	6400	5263
Total	7222	6555	6382	7007	6335
Nombre d'hectolitres de grain normal à l'hectare	29.30	27.12	21.18	10.80	19.26
Composition de la récolte entière par 1,000 *kilos de matière sèche.*					
Azote	14k69	14k83	9k65	14k61	12k58
Acide phosphorique	8.08	9.47	7.86	3.35	6.98
Chaux	19.50	23.44	15.99	14.04	15.33
Magnésie	5.78	5.82	5.19	5.16	4.94
Potasse	18 54	21.20	20.76	20.75	22.47
Soude	0 00	0.39	0.11	0.09	1.37
Oxyde de fer	2.93	3.69	2.19	3.16	4.19
Silice	41.65	45.27	56.50	77.47	132.86

Tous les pots étaient disposés de même, et cultivés côte à côte dans la même serre. Le sol était du sable pur. Ils étaient arrosés à l'eau distillée pure, et avaient reçu la même quantité d'un engrais composé de produits chimiques purs et comprenant tous les éléments nécessaires, moins l'acide phosphorique, qui avait été ajouté sous des formes chimiques différentes, mais toujours en même quantité, quelle que soit la combinaison dans laquelle il était engagé.

La forme chimique de l'acide phosphorique était, par conséquent, la seule condition variable :

Au N° 1 il était à l'état de phosphate bi-calcique
N° 2 — phosphate tri-calcique
N° 3 — phosphate mono-calcique
N° 4 — phosphate ferrique
N° 5 — phosphate d'alumine

Or, il a suffi de cette légère variation dans l'état de l'acide phosphorique pour amener dans la composition de la plante des écarts qui vont de :

9.65 à 14.83 °/₀₀ pour l'azote
3.35 à 9.47 — pour l'acide phosphorique
14.04 à 23.44 — pour la chaux
4.94 à 5.82 — pour la magnésie
18.54 à 22.47 — pour la potasse
2.19 à 4.19 — pour l'oxyde de fer

Il est à remarquer, d'ailleurs, que toutes les récoltes se sont bien développées, et que leur produit total en matière végétale sèche ne présente pas de très grands écarts, puisque le poids de la tige moyenne sèche ne varie que de 2 gr. 538 à 2 gr. 889. Le sarrasin n'aurait-il donc pas des exigences précises, et la composition du sol ou des engrais lui serait-elle indifférente ?

Pour avoir la preuve du contraire, il suffit de comparer le sarrasin n° 4 au sarrasin n° 1. Le n° 4 contient presque autant d'azote et de magnésie que le n° 1. Il ne contient pas beaucoup moins de chaux, et se montre plus riche en potasse et en oxyde de fer. Il donne d'ailleurs une récolte totale presque égale à celle du n° 1. Mais le grain est largement en déficit, car il ne représente guère que le tiers de la récolte en grain du n° 1.

A quoi tient donc cette énorme différence sur la partie la plus importante de la récolte ? L'analyse nous le dit nettement : c'est à la difficulté d'assimilation de l'acide phosphorique qui était à l'état de phosphate ferrique. Le sarrasin n° 4 ne contient que 3 35 °/₀₀ d'acide phosphorique, tandis que le n° 1 en contient 8.08, c'est-à-dire près de trois fois plus.

La quantité de grain est presque exactement proportionnelle à la quantité d'acide phosphorique absorbée, car pour 1 kilogr. d'acide phosphorique absorbé, le n° 1 a produit 202 k. 72 de grain, le n° 4 181 k. 16.

Si on compare la composition du sarrasin n° 1 cultivé en pot à celle du sarrasin n° 1 de grande culture, on voit que pour l'acide phosphorique et pour la magnésie, il y a presque identité. On a, en effet :

	DANS 1.000 K.	
	Sarrasin cultivé en pot	Sarrasin de Sologne
Acide phosphorique......	8.08	7.79
Magnésie................	5.78	5.22

Mais pour tous les autres éléments, on constate des écarts considérables :

Azote.............	14.69	19.72
Acide sulfurique...	14.91	4.37
Chaux.............	19.50	17.73
Potasse	18.54	30.63
Oxyde de fer	2.93	1.56
Silice	41.65	11.81

Dans la culture en pot, l'engrais employé contenait des sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de chaux et de fer. L'acide sulfurique y était par conséquent abondant ; aussi trouvons-nous dans le sarrasin qui s'en est nourri une proportion de cet acide trois fois plus forte que dans le sarrasin de Sologne, dont la terre était peu riche en sulfates.

Inversement, le sarrasin de Sologne contient beaucoup plus de potasse que le sarrasin cultivé en pot, très probablement parce que, dans la terre de Sologne, l'azote a été absorbé sous forme de nitrate de potasse, tandis que le sarrasin de notre expérience l'a absorbé, en partie, sous forme de sulfate d'ammoniaque.

Il est donc évident que le sarrasin est une plante gloutonne, qui absorbe avidement et rapidement tous les éléments utiles qu'elle trouve à sa portée, presque sans distinction, tant qu'il ne s'agit que de produire ses tiges et ses feuilles. Elle puise ensuite dans le magasin ainsi rempli, pour la formation de son grain, dont les exigences sont beaucoup plus précises et dont l'abondance dépendra des quantités plus ou moins importantes des éléments utiles à sa formation qu'elle pourra lui livrer.

3° Il résulte du mode de végétation même du sarrasin qu'il n'est pas facile de préciser, comme nous l'avons fait pour les autres céréales, la proportion de chacun des éléments utiles qui passe dans le grain, et, par suite, leur degré d'importance.

Le tableau des pourcentages que nous avons déduits des quatre analyses de sarrasins de grande culture rapportées précédemment, mettrait l'azote au premier rang, l'acide phosphorique au second, le soufre au troisième, et la magnésie au quatrième. Mais le cinquième rang serait occupé par la soude, ce qui est évidemment accidentel et tient aux fortes quantités de soude qui ont été trouvées dans les grains des récoltes n° 1 et n° 2. Or, pour le n° 1, tout au moins, nous savons que l'engrais chimique employé contenait une assez forte proportion de nitrate de soude.

Nos analyses de grains ne sont d'ailleurs pas assez nombreuses pour que nous puissions en tirer des conclusions définitives, et l'influence qu'a exercée l'acide phosphorique sur la production du grain, dans nos cultures en pots, nous porte à penser que, pour le sarrasin, comme pour les autres céréales, le premier rang doit appartenir à l'acide phosphorique, ce qui se vérifie du reste sur les récoltes n° 1 et 2 de notre tableau. Nous conclurons donc provisoirement que, pour le sarrasin, l'ordre d'importance des divers éléments utiles est le même que pour les autres céréales.

4° Si, partant des données qui précèdent, nous cherchons à préciser les exigences d'une bonne récolte de sarrasin, nous arrivons à les établir comme suit :

Nous avons vu que notre sarrasin de Sologne a donné tout près de 25 hectolitres de grain, malgré l'accident qui lui était arrivé. Nous pouvons donc admettre qu'une culture de sarrasin bien réussie ne doit pas donner moins de 30 hectolitres de grain du poids de 65 kilogr. l'hectolitre, et contenant 14 % d'humidité, ce qui donne un poids de 1950 kilogr. à l'état normal, et de 1677 kilogr. à l'état complètement sec.

La proportion moyenne de grain étant, dans nos sarrasins de grande culture, de 38.72 %, 1677 kilogr. de grain sec devraient donner une récolte totale sèche de 4331 kilogr.

La récolte de 30 hectolitres de sarrasin se décompose donc ainsi :

	A l'état normal	A l'état sec
Grain..............	1950k.	1677k.
Paille..............	3086	2554
Total.......	5036	4331

Si nous appliquons à une semblable récolte la composition moyenne que nous avons déduite des quatre analyses de sarrasins de grande culture, nous arrivons à établir comme suit les exigences d'une récolte de 30 hectolitres de sarrasin :

	Pour le grain.	Pour la paille.	Pour l'ensemble.
Azote	35k.95	34k.82	70k.77
Acide phosphorique	15 04	18 87	33 91
— sulfurique	7 75	11 17	18 92
Chaux	2 56	49 63	52 19
Magnésie	5 83	16 60	22 43
Potasse	9 93	94 05	103 98
Soude	0 82	5 82	6 64
Oxyde de fer	0 23	8 71	8 94
Silice	0 28	15 61	15 89

Mais si, au lieu de calculer les exigences du sarrasin d'après la composition des récoltes de grande culture, nous prenions pour base de ce calcul la composition de notre culture en pot n° 1 dont le rendement a été très voisin de 30 hectolitres à l'hectare, nous arriverions aux nombres suivants :

Azote	63k.62
Acide phosphorique	34 99
— sulfurique	64 57
Chaux	84 45
Magnésie	25 03
Potasse	86 29
Soude	0 00
Oxyde de fer	12 69
Silice	180 39

Les grandes quantités d'acide phosphorique et de magnésie sont très voisines, ce qui indique bien que ces deux éléments remplissent un rôle très important dans la végétation du sarrasin. L'azote vient ensuite avec un écart un peu plus important.

Tous les autres éléments présentent des écarts qui montrent bien que le sarrasin n'a pas à leur égard des exigences bien précises. Pour les fixer d'une manière définitive, il faudra multiplier les analyses dans des conditions très variées, comme nous l'avons fait pour les autres céréales. Ce sera l'œuvre de l'avenir.

Comme conclusion, nous pouvons maintenant résumer en un tableau synoptique les exigences des principales céréales pour la production des récoltes qui sont considérées par la pratique agricole comme très satisfaisantes.

	Blé d'hiver.	Blé de Mars.	Seigle.	Avoine.	Orge.	Sarrasin.
Récolte à produire — Grain	40 hres	30 hres	30 hres	50 hres	50 hres	30 hres
Récolte à produire — Paille	6734k.	5425k.	4635k.	3648k.	4438k.	3086k.
Quantités d'éléments utiles nécessaires.						
Acide phosphorique	36k.32	33k.50	27k.20	23k.86	35k.47	33k.91
Azote	103 08	80 50	60 83	77 76	97 64	70 77
Magnésie	12 78	8 50	9 73	9 48	12 50	22 43
Acide sulfurique	20 66	31 00	28 32	35 16	43 30	18 92
Potasse	115 81	143 00	47 94	76 26	99 10	103 98
Chaux	29 73	19 50	45 79	31 23	29 63	52 19
Soude	0 00	0 00	5 90	19 88	22 59	6 64
Oxyde de fer	13 49	10 50	7 52	7 81	15 93	8 94
Silice	278 70	246 00	91 58	113 43	274 83	15 89

NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ALDÉHYDE BENZOIQUE DANS LES KIRSCHS

Par MM. **L. Cuniasse** et **Sig. de Raczkowski.**
Experts-chimistes au Laboratoire municipal de la ville de Paris.

Les kirschs de fantaisie que l'on trouve actuellement dans le commerce sont confectionnés de toute pièce avec des alcools d'industrie rectifiés et parfumés à l'aide d'essences dont le principe aromatique est l'aldéhyde benzoïque.

L'analyse des impuretés de l'alcool, qui sont relativement en notable quantité dans les kirschs véritables, et en proportions plus faibles dans les produits de fantaisie, nous aidait déjà à déterminer la provenance de ces sortes de spiritueux. Mais il nous a paru intéressant, et surtout plus rigoureux, de doser la quantité de cette essence dans ces produits.

MM. Bénédikt et Strache (*Monat. F. Chim.*, t. 14, p. 270) avaient indiqué un procédé volumétrique basé sur l'action réductrice de la phénylhydrazine sur la liqueur de Fehling, après la formation de l'hydrazone inactive, pour le dosage des huiles essentielles. Nous lui préférons la méthode que nous proposons, qui consiste à transformer, au moyen du réactif de Fischer, l'aldéhyde benzoïque en benzylidène-phénylhydrazine, composé cristallisé parfaitement défini. Du poids de ce corps nous déduisons la quantité d'aldéhyde benzoïque combinée.

Soit *P* le poids obtenu.

$$(H.\ C^6H^5Az - AzH^2)\ HCl + C^6H^5.COH = \underbrace{C^6H^5.H.Az - Az.CH.C^6H^5}_{196} + H^2O +$$
$$144 \qquad + \qquad 106 \qquad = \qquad 196$$
$$\frac{106}{196} = \frac{x}{P} \quad x = P + \frac{106}{196}$$
$$x = P \times 0,540$$

x étant le poids d'aldéhyde cherché correspondant au poids P de benzylidène-phénylhydrazine, formé en présence de l'excès de chlorhydrate de phénylhydrazine acétique.

Il résulte des travaux de E. Fischer et des différents essais auxquels nous nous sommes livrés que :

La benzylidène-phénylhydrazine est facilement soluble dans l'alcool absolu, et cette solubilité décroit avec la teneur alcoolique pour n'être que très faible dans l'alcool à 50°, et nulle dans cet alcool étendu de une fois son volume d'eau.

L'aldéhyde benzoïque est totalement et immédiatement précipitée de ses solutions, quels qu'en soient les degrés de concentration, après agitation avec un excès de réactif de Fischer.

Comme aldéhyde de la série grasse, l'aldéhyde éthylique ne donne, avec la phénylhydrazine, qu'un composé huileux qui ne se forme que lentement, et ne peut influencer les résultats dans les conditions que nous indiquons.

Le phénylfurfurazide, combinaison du furfurol et de la phénylhydrazine, ne se forme que lentement aussi, en produisant une coloration variant du jaune au jaune rouge, suivant le degré de concentration des solutions de furfurol, et un produit huileux ne commençant à cristalliser qu'après un repos prolongé.

L'équation qui établit sa formation peut s'exposer ainsi :

$$(H.C^6H^5.Az - AzH^2)HCl + C^5H^2O.OH^2 = \underbrace{H.C^6H^5.Az - Az(C^5H^4O)}_{186} + H^2O +$$
$$144 \qquad + \qquad 80 \qquad = \qquad 186$$

Elle montre qu'à 1 partie de furfurol correspond 2.32 du composé.

Comme dans les kirschs naturels, le furfurol ne dépasse généralement pas 0,005 par litre, le poids correspondant de phénylfurfurazide serait de 0,0116, c'est-à-dire une quantité inappréciable pour la prise d'essai nécessaire au dosage de l'aldéhyde benzoïque, et *à fortiori* le serait-elle pour le cas des produits de fantaisie. D'autre part la benzylidène phénylhydrazine se formant immédiatement, nous la séparons avant que le composé du furfurol soit cristallisé.

Nous croyons donc inutile de tenir compte de la présence du furfurol dans notre dosage. Néanmoins, dans le cas où la méthode colorimétrique par l'acétate d'aniline indiquerait des quantités notables de furfurol, on pourrait corriger le poids *P* de benzylidène-phénylhydrazine de la façon suivante :

Soit p la quantité de furfurol

$$p \times 2.32 = F \text{ (phénylfurfurazine)}$$

On ramènerait F à la quantité prise pour le dosage de l'aldéhyde benzoïque, soit F'.

$$P - F' = P'$$

P' serait le poids net de benzylidène-phénylhydrazine.

Dans certains cas, il est possible opérer sur le kirsch, mais il est préférable d'effectuer la précipitation sur le distillatum, les spiritueux étant souvent édulcorés par addition de sucres, qui agissent comme aldéhydes, et jouent le rôle d'agents réducteurs.

Méthode de dosage. — Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes définitivement arrêtés :

Mesurer exactement à 15° de température 200 cc. de kirsch. Soumettre à la distillation, et recueillir presque complètement les 200 cc. Ramener rigoureusement au volume primitif, en tenant toujours compte de la température. En observant ces conditions, la richesse alcoolique réelle peut alors être déterminée à l'aide des alcoomètres. Transvaser avec soin le distillatum dans un ballon de 500 cc. environ de capacité, et ajouter 3 ou 4 cc. de réactif de Fischer. — Agiter, diluer au double du volume avec de l'eau distillée, filtrer, laver à l'eau faiblement alcoolisée, traiter à plusieurs reprises le contenu du filtre par de petites quantités (10 cc.) d'alcool absolu jusqu'à distillation complète, en recevant le liquide dans une capsule de verre tarée, qu'on soumet ensuite à l'évaporation dans le vide.

On obtient alors la benzylidène-phénylhydrazine cristallisée en aiguilles dont le poids P, multiplié par 0,540, donne l'aldéhyde benzoïque contenu dans 200 cc. de kirsch.

La méthode précédente a été vérifiée par un certain nombre de dosages effectués sur des solutions titrées d'aldéhyde benzoïque, et les résultats obtenus ont été très satisfaisants. Il serait trop long de nous étendre sur le détail de ces opérations, nous indiquerons seulement que nous avons trouvé dans nos dosages des chiffres variant de 0,045 à 0,048 pour des solutions dont la teneur en aldéhyde benzoïque était de 0,050 et que des solutions à des titres plus faibles ou plus forts ont donné des résultats aussi approchants.

Le petit nombre d'esssais faits sur différents kirschs ne nous permettant pas encore de nous prononcer sur la teneur en aldéhyde benzoïque de ces produits, nous avons l'intention de déterminer par la suite ces proportions dans les produits de fantaisie, dans les sauces ou essences que le commerce débite pour la préparation de ces sortes de spiritueux, et dans les kirschs naturels de provenances certaines.

Le réactif de Fischer que nous avons employé dans nos essais a été préparé sur ces indications (*D. Chem. G.*, 17, 152.)

Chlorhydrate de phénylhydrazine....	2
Acétate de soude cristallisé..........	3
Eau distillée..........................	20

Ce n'est que fraîchement préparé et à la condition que le chlorhydrate de phénylhydrazine ne soit pas altéré, que ce réactif peut seulement posséder les propriétés qu'on lui attribue : aussi est-il avantageux de préparer ce sel soi-même.

A cet effet, on purifie la phénylhydrazine par la distillation, qui la débarrasse de l'ammoniaque dont elle est généralement souillée, puis on la dissout dans 10 parties d'alcool, et on sature par l'acide chlorhydrique. On sépare, et on recueille la masse cristalline sur un filtre, on lave jusqu'à décoloration complète à l'alcool et à l'éther, puis on dessèche au bain-marie.

Le chlorhydrate de phénylhydrazine ainsi obtenu est d'un beau blanc, absolument pur, et peut se conserver sans altération en flacon bouché.

Quand au réactif de Fischer, il est de conservation assez difficile, deux ou trois jours après sa préparation, il se recouvre, même conservé dans un flacon bien bouché, d'une pellicule brune et finit par s'altérer complètement.

La simplicité de sa préparation permet du reste de l'obtenir rapidement au moment de s'en servir.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire municipal de la Ville de Paris.

LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Sur la fabrication de l'acide sulfurique aux Etats-Unis.

Par **M. G. Lunge.**

(Zeitschrift für angewandte Chemie, 1er mars 1894).

Dans ces dernières années, la fabrication de l'acide sulfurique s'est puissamment développée aux Etats-Unis, conjointement avec celle des phosphates. On a constaté à Chicago que les fabriques américaines peuvent produire 2,000 tonnes d'acide sulfurique (toutefois la tonne américaine n'est que de 907 kil. 2, et l'acide en question est l'acide ordinaire, tel qu'il sort des chambres) et que, en 1890, la valeur de l'acide sulfurique fabriqué a atteint le chiffre de 6,500,000 dollars (32,500,000 fr.). Il est certain que dans ce grand pays, dont les Etats de l'Est sont encore seuls à connaître l'emploi des engrais artificiels, la fabrication de l'acide sulfurique réalisera d'énormes progrès au point de vue quantitatif.

Les pyrites s'y trouvent dans beaucoup d'endroits. Le soufre métallurgique est déjà en partie employé dans la fabrication de l'acide sulfurique et, dans les ports de la côte atlantique de l'Amérique, le soufre sicilien et les pyrites espagnoles coûtent à peine plus cher que dans les ports européens. Eu égard à ces circonstances, ainsi qu'aux sources inépuisables de sel et de houille et aux énormes forces motrices gratuites dont disposent les Etats-Unis, il paraît incontestable que ce pays est appelé à jouer un rôle prépondérant dans la grande industrie chimique.

Les premières fabriques d'acide sulfurique en Amérique ont eu pour modèles les fabriques européennes, et notamment les fabriques anglaises. Elles ont été créées pour la plupart par des empiriques qui ne s'entendaient guère à la gestion rationnelle de l'ensemble de la fabrication. Aujourd'hui encore, on y trouve beaucoup de choses impropres et surannées. Mais en même temps, on rencontre des établissements d'un type tout à fait différent, et il faut reconnaître que, dans ces derniers temps, nombre de fabriques américaines ont surpassé de beaucoup, au point de vue de leurs aménagements, les fabriques européennes, ou sont sur le point de les surpasser.

Malheureusement, les obligations de la discrétion m'empêchent de décrire quelques-unes des remarquables installations que j'ai eu l'occasion d'observer.

Dans une des fabriques les mieux réputées, celle de la *G. H. Nichol's Chemical Company*, je me suis vu refuser l'entrée (bien qu'avec force compliments à mon adresse), ce qui, jusqu'à présent, ne m'était arrivé nulle part, et pour cette raison, je ne saurais dire jusqu'à quel point la réputation de cette fabrique est méritée.

Toutefois, je suis à même de donner quelques notes intéressantes sur l'état de cette industrie en Amérique, surtout en ce qui concerne la concentration de l'acide sulfurique.

Il n'y a pas grand'chose à dire sur la construction des chambres. Dans quelques endroits, elles sont aménagées d'après les principes modernes, avec, pour la plupart, de lourds cadres de bois, et ont des dimensions trop grandes. Cependant, j'ai vu aussi de très jolies installations, avec des armatures en fer, et j'y ai trouvé précisément une diminution des chambres que je n'avais pas encore observée jusqu'à présent. C'est ainsi qu'une de ces fabriques possédait un système de 12 chambres, longues de 8 m. 2 seulement (toutes de mêmes dimensions), et dans lesquelles on travaillait très bien avec un espace de chambres excessivement petit et avec une dépense très réduite de salpêtre, ce qui s'accorde parfaitement avec ma théorie du processus qui a lieu dans les chambres de plomb. Seulement, je ne puis ne pas trouver trop courte, pour une chambre de tête, la longueur de 8 m. 2, attendu que, dans une chambre de cette dimension, il n'est guère possible d'employer avec la régularité voulue la vapeur d'eau venant de la tour Glover, et comme résultat, l'acide obtenu doit être trop étendu.

De beaucoup préférable est le système que j'ai trouvé dans une autre fabrique, où trois chambres de 18, 15 et 12 mètres de long sont aménagées, avec des espaces intermédiaires pour intercaler des tours système Lunge-Rohrmann (connues en Angleterre et en Amérique sous le nom de tours Lunge). Malheureusement, en raison de la stagnation actuelle des affaires commerciales, je n'ai pu voir en marche cette fabrique, ni quelques autres établies d'après le même système.

En ce qui concerne les fours à pyrites, j'ai trouvé dans beaucoup d'endroits les fours mécaniques Spence, mais, avec leur tracas assourdissant, ils ne produisent pas une impression favorable, et je me suis laissé dire que leur fonctionnement laissait beaucoup à désirer et que, malgré l'économie de main-d'œuvre, leur emploi ne se généraliserait pas. On dit beaucoup de bien d'un four inventé par Johnson, et qui ressemble à celui de Dougall. A mon avis, le four de Frasch, construit dans un autre but, est encore le meilleur appareil connu pour le grillage des pyrites.

P. J. Falding, un des meilleurs techniciens américains, a apporté un remarquable perfectionnement aux fours à pyrites, et comme son brevet anglais (1893, n° 17602) vient d'être publié, je crois pouvoir en dire quelques mots. Il construit les parois du four en briques creuses, de façon à avoir des canaux au moyen desquels on peut refroidir le four. L'air réchauffé dans ces canaux peut être utilisé pour activer la combustion sous les grilles, et offre un excellent moyen pour régler la marche de l'opération.

Dans la plupart des fabriques que j'ai visitées, le tirage dans les chambres est produit artificiellement. Je n'ai trouvé nulle part d'injecteurs, et je ne puis que l'approuver, en face des inconvénients inhérents à l'emploi de ceux-ci.

Le tirage artificiel est effectué par des ailettes en plomb ou en bois couvert de plomb. Ces appareils sont intercalés, soit entre la tour Glover et la première chambre, soit entre la dernière chambre et la tour Gay-Lussac, soit aux deux endroits à la fois. L'actionnement de ces appareils nécessite des dépenses minimes. On se sert d'ordinaire, dans ce cas, de moteurs électriques, dont le fonctionnement ne laisse absolument rien à désirer. Je n'hésite pas à préconiser chaudement ce système de tirage, qui rend l'opération indépendante de la variation de la pression atmosphérique, de la hauteur insuffisante des cheminées, etc.

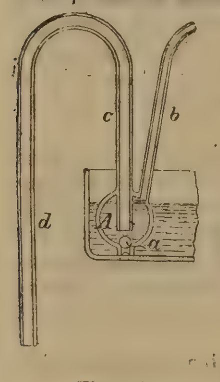


Fig. 1.)

En fait d'appareils spéciaux, je crois utile de mentionner un siphon très pratique, dont je donne en regard le dessin (fig 1). La branche plus courte *c* de ce siphon se rend dans une boule A suffisamment grande, et munie dans sa partie inférieure d'un petit tube d'écoulement, dont l'ouverture peut se fermer au moyen d'une légère bille de verre *a*. Si l'on veut faire marcher le siphon, on souffle dans le tube latéral *b* soudé dans la partie supérieure de la boule A. La bille *a* ferme l'ouverture du tube d'écoulement, et l'acide monte dans le tube *c*. Le siphon étant amorcé, on cesse de souffler dans le tube *b*. La bille *a* monte, et le siphon reste en marche.

Ce qui m'a surtout frappé dans la fabrication de l'acide sulfurique en Amérique, ce sont les appareils servant à la concentration de l'acide. Cette branche de la fabrication se trouve en Europe aussi dans un état d'effervescence et de transition qui a été provoqué par l'énorme hausse survenue il y a quelques années dans le prix du platine, et qui s'est naturellement maintenue, même quand la cause en eut disparu. Nous avons actuellement un grand choix de systèmes de concentration et, dans chaque système, nous avons à noter d'importants perfectionnements et modifications. Entre autres, on trouve en Europe en pleine fonction des systèmes de concentration dans des vases de porcelaine et de verre ouverts (Systèmes Négrier, Webb, Levinstein, etc.), que je n'ai pas rencontrés en Amérique. On y rencontre tout aussi peu le nouveau procédé Kessler (1), basé sur l'action directe de l'air chaud ou des gaz des fours à pyrites sur de grandes surfaces d'acide sulfurique.

Néanmoins, des efforts sérieux sont faits en Amérique, en vue d'arriver au même but par d'autres voies, par exemple au moyen de la tour Glover, et il paraît qu'il y a lieu de s'attendre à ce que ces efforts soient couronnés de succès. Toutefois, les vases de platine y sont encore très répandus soit seuls, soit en combinaison avec des vases en fonte, et, dans les deux cas, les vases affectent soit la forme de cornues, soit celle de vases ouverts surmontés de dômes de plomb refroidis (système Faure et Kessler). La combinaison or-platine de Heraeus, à Hanau, a été adoptée par nombre de fabriques américaines.

Je l'ai vue à l'œuvre dans quatre fabriques différentes, et partout j'ai trouvé qu'elle donnait de très bons résultats. Ceux qui désirent et peuvent supporter les frais d'installation, et qui n'ont pas à traiter des acides particulièrement impurs, auront à peine besoin de choisir un autre système et malgré le taux d'amortissement élevé, fabriqueront peut-être l'acide concentré à meilleur compte que par n'importe quel autre procédé. Mais ceux qui sont forcés de viser au bon marché de la première installation, ou qui ont à concentrer des acides contenant de fortes proportions de fer, etc., suivront certainement avec intérêt les efforts tentés dans le but de remplacer partiellement ou entièrement le platine par la fonte et, à ce point de vue, je crois utile de publier les observations que j'ai faites en Amérique sur les appareils servant à la concentration de l'acide.

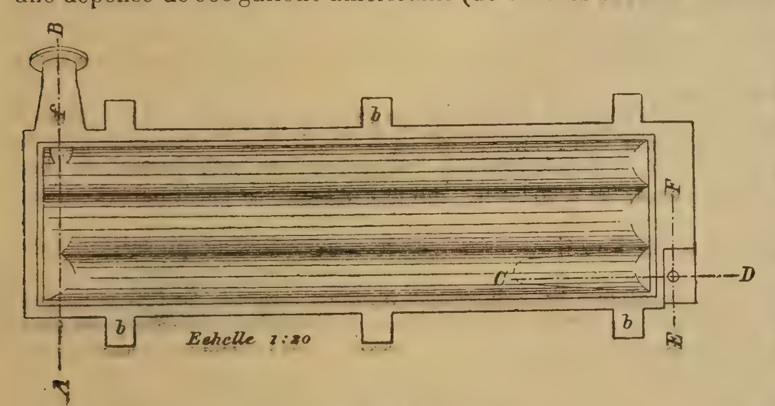
Dans une fabrique, j'ai trouvé que l'acide était concentré jusqu'à 93.5 °/₀, c'est-à-dire jusqu'à 66° Bé dans des vases de platine, et au delà, jusqu'à 98 °/₀, dans des marmites en fonte rondes, de 0 m. 9 de diamètre et de 5 centimètres d'épaisseur. Ces marmites sont munies d'un double rebord permettant la fermeture hydraulique, et surmontées d'un capuchon en plomb pouvant être refroidi. La rainure du rebord est doublée de plomb, attendu qu'elle contient toujours de l'acide étendu et chaud. Une marmite de cette sorte dure pendant deux

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison de Mai 1893, p. 366.

mois. L'acide ne prend, dans ces conditions, que très peu de fer, et peut être employé même pour la fabrication de la nitroglycérine.

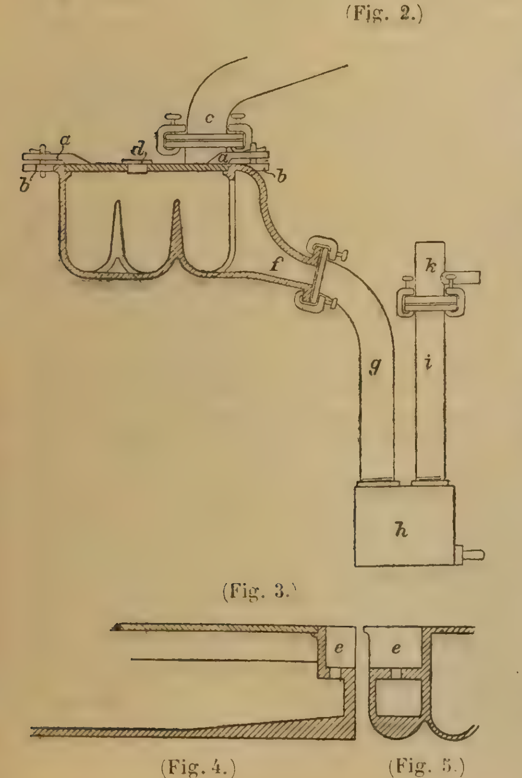
Une autre fabrique possède un système consistant en une chaudière en fer de 1 m. 2 sur 0 m. 9, et en deux marmites de platine, toutes les trois munies de capuchons de plomb, d'après le système Faure et Kessler. Dans les marmites de platine, l'acide est amené à 65°5, et dans la chaudière à 66° (93.5 °/₀ H^2SO^4). Comme cet acide est employé pour la purification des huiles, le fer qu'il doit certainement contenir, en raison de son mode de concentration, n'offre pas d'inconvénient. Toutes les trois marmites sont chauffées à l'huile minérale résultant de la fabrication de la paraffine (densité = 0.833), et injectée dans le foyer au moyen d'un jet de vapeur. La parfaite régularité de ce mode de chauffage, qui supprime tous les inconvénients du chauffage à la houille, et la diminution de la main-d'œuvre, compense largement la petite différence de prix qui existe en faveur de la houille. Les produits de combustion chauds passent sur deux vases en plomb de 9 mètres de longueur, et munis d'enveloppes à eau froide. Le premier reçoit l'acide sulfurique des chambres à 53°Bé ; le second le renvoie concentré à 61°Be dans la première marmite de platine, d'où l'acide passe dans la seconde marmite de platine pour se rendre ensuite, concentré à 65°5 Bé, dans la marmite de fonte.

Ce système fournit environ 40,000 kilogrammes d'acide sulfurique par jour, en entraînant une dépense de 900 gallons américains (de 7 livres environ chacun) d'huile minérale, dont le coût est de 2 cents (10 centimes) par gallon. Cette quantité d'huile équivaut à peu près à 3,000 kilogr., soit, par 100 kilogr. d'acide, 7 kilogr. 5 d'huile valant 0 fr. 225 environ. Avec les meilleurs appareils en platine, la dépense de houille par 100 kilogr. d'acide varie de 0 fr. 187 à 0 fr. 250. Les marmites de fonte durent pendant trois mois environ.



(Fig. 2.)

Dans une autre fabrique encore, j'ai trouvé deux chaudières de platine munies de capuchons de plomb, et dont la supérieure était chauffée directement, et était en communication avec deux cornues en fonte. Celles-ci sont construites sur le plan que j'ai donné dans mon *Handbuch der Sodaindustrie*, 2ᵉ édition, p. 668, c'est à-dire, elles se composent d'une portion inférieure mesurant dans sa section horizontale $2^m4 \times 0^m6$ et 0^m2 de profondeur, et d'une portion supérieure qui affecte la même forme, mais qui n'a que 0^m1 de profondeur. Les deux pièces sont lutées par un mastic de rouille. La cornue entière est entourée de flammes qui passent d'abord au-dessous de la partie inférieure et se rendent ensuite, par un canal de 0^m3 de longueur, sur le couvercle. Le tuyau de fer fixé sur celui-ci a 0^m15 de diamètre et traverse le canal à feu supérieur. L'acide se concentre dans ces cornues à 98 °/₀ et est évacué au moyen d'un robinet de fer.



(Fig. 3.)

(Fig. 4.) (Fig. 5.)

Dans une quatrième fabrique, la *California Powder Works*, à Pinole, Californie le directeur, M. Quinan, m'a donné un dessin et une description exacte de ses apprreils, que je reproduis ici avec sa permission.

La fig. 2 représente la marmite de fer, sans couvercle, vue du haut.

La fig. 3 montre la section transversale dans le plan AB qui laisse voir le tuyau à vapeur et le tuyau d'écoulement.

La fig. 4 montre une partie de la section longitudinale dans le plan CD qui laisse voir le tuyau d'adduction, et l'épaississement du fond de la cornue.

La fig. 5 montre la section verticale de la même partie.

La cornue est divisée suivant sa longueur en trois compartiments par des parois qui alternativement n'arrivent pas jusqu'à la fin de la cornue, ce qui fait que l'acide y circule en zigzag. En correspondance avec ces canaux, et pour augmenter la surface de chauffe, le fond de la cornue est repoussé au-dehors de façon à former trois auges (fig. 3.) Le couvercle plat repose sur un rebord aménagé au haut de la marmite, et est luté au moyen d'un mélange de de spath lourd et de verre liquide. Comme il est facile de le voir sur le dessin, il est maintenu en position par 6 pièces *aa* qui se fixent sur les six pièces correspondantes *bb* de la marmite. Ces mêmes pièces servent en même temps à maintenir la marmite en position dans le four. Le tuyau à vapeur *e* est fixé au moyen de clanches et de vis sur un tuyau formant corps avec le couvercle. L'étanchéité de cette jointure s'obtient au moyen d'un anneau de papier d'amiante couvert du mélange de spath et de verre liquide. Pendant l'opération, le couvercle est recouvert d'une couche de débris d'amiante pour le protéger contre le refroidissement et l'attaque consécutive de l'acide. L'ouverture par laquelle l'acide est amené est pratiquée non pas dans le couvercle, mais dans la pièce *e* (fig. 4 et 5) faisant corps avec la marmite. La partie du fond de la marmite qui se trouve au-dessous de l'ouverture est plus épaisse que le reste, cette partie étant fortement attaquée par l'acide.

Les dimensions des marmites sont les suivantes :

Longueur, $1^{m}68$; largeur, $0^{m}46$; profondeur, $0^{m}254$; largeur de chaque canal, $0^{m}127$; épaisseur des parois, 16 millimètres.

L'écoulement de l'acide se fait par le tuyau *f*, faisant corps avec la marmite. Au tuyau *f* vient se joindre le tuyau en fonte *g* qui se rend dans la caisse *h*. De là, l'acide remonte par le tuyau vertical *i*, qui se termine par le tuyau en platine K aboutissant au réfrigérant en platine de Johnson et Matthey. Au moyen de ce dispositif, l'acide s'obtient à l'état parfaitement limpide.

Le couvercle de la marmite est muni d'un trou fermé par le couvercle *d*, et qui sert au nettoyage de l'appareil.

Avec cette marmite en fonte, on emploie 2 chaudières en platine, longues de $1^{m}5$, et larges de $0^{m}46$. Des marmites en plomb, l'acide à 62°Bé s'écoule dans la première chaudière en platine. En sortant de dessous les chaudières en platine, les flammes passent encore sous 7 marmites en plomb. Des marmites en plomb se trouvent en outre sur les 8 brûleurs à soufre. Un système de chambres de 6,000 mètres cubes de capacité comporte l'emploi de 1 marmite en fonte que je viens de décrire, et de 2 chaudières en platine. On a, en outre, un système auxiliaire de 1 marmite en fonte, et 1 chaudière en platine de Delplace.

Comme combustible, on emploie le pétrole brut aussi bien pour la marmite en fonte que pour les chaudières en platine. Le pétrole est pulvérisé au moyen de la vapeur surchauffée. Le chauffage au pétrole a non seulement donné une économie de main d'œuvre, mais a encore permis de porter la puissance de production du système décrit de 9,000 kilogr à 136,000 kil. d'acide à 96 °/₀.

La durée d'une marmite de fonte est de 4 à 8 mois. Ce n'est que très rarement que les marmites s'usent entièrement. La plupart du temps, elles éclatent aux endroits où il s'est déposé des croûtes épaisses Quelquefois, elles éclatent même sans cause apparente, probablement par suite de la mauvaise qualité de la fonte. Les petits trous qui se forment quelquefois à l'entrée de l'acide peuvent être obturés au moyen du mélange de spath lourd et de verre liquide.

Le tuyau à vapeur *c* aboutit à un condenseur en platine et à un autre en plomb. Au début, ce tuyau devait être entouré d'une épaisse couche d'amiante pour empêcher le refroidissement, qui déterminait une corrosion très rapide. Mais, plus tard, on a réussi à trouver un mélange de fonte qui, sans aucune protection contre le refroidissement, dure un temps presque indéfini.

Pendant le travail, il se forme au fond de la marmite un dépôt composé principalement de sulfate ferrique, et qui doit être retiré toutes les quinzaines. A cet effet, on vide la marmite, on enlève le couvercle, on ferme le tuyau d'écoulement *f*, on remplit la marmite d'eau, on porte à l'ébullition, et on détache mécaniquement les croûtes qui ont quelquefois 13 millimètres d'épaisseur. Il va de soi que ces croûtes diminuent considérablement le pouvoir échauffant Dans le premier canal qui reçoit l'acide frais, il ne se forme presque pas de dépôt. Le fer y est attaqué par l'acide, et le sulfate de fer formé, de même que celui qui provient de l'acide des chambres employé, se dépose sous forme de croûtes dans le deuxième et le troisième canal. Une partie en est toujours entraînée, par l'acide, mais elle se dépose dans la caisse *h*.

Chose très remarquable, l'acide concentré dans les marmites de fonte contient beaucoup

moins de fer que celui à 96 °/₀ que l'on obtenait antérieurement à la même fabrique en employant des vases de platine. La cause en réside dans ce que, dans l'appareil en fonte, on fabrique de l'acide beaucoup plus fort qu'auparavant, soit de 97 à 98 °/₀. Au reste, on peut aussi y fabriquer très bien de l'acide à 95 °/₀ et même à 94 °/₀, sans que le fer soit considérablement attaqué ; mais l'expérience instituée à cet effet n'a pas duré assez longtemps pour permettre de formuler des conclusions tout à fait sûres.

En ce qui concerne la consommation de combustible, la fonte est moins favorable que le platine, la chaleur traversant beaucoup plus facilement les minces feuilles de platine que les épaisses parois de fonte. Lorsqu'on n'avait que des appareils en platine, on employait, pour fabriquer l'acide à 96 °/₀, y compris la vapeur des chambres de plomb, l'équi valent de 22 °/₀ d'acide en houille ou une quantité correspondante de pétrole. Aujourd'hui on fabrique, au moyen du système fonte-platine, de l'acide à 97 °/₀, il est vrai, mais on consomme en houille l'équivalent de 28 à 30 °/₀ d'acide.

A la même fabrique, on traite également une grande quantité d'acide résultant de la fabrication de la nitroglycérine et qui, après dénitrification par la vapeur, fournit un acide à 83°Bé. Au début, on concentrait cet acide, d'abord dans des marmites de plomb, et ensuite dans les appareils que je viens de décrire. Mais, comme le mélange d'acides employé dans la fabrication de la nitroglycérine était transporté dans des bidons en fer-blanc, et que l'acide sulfurique résiduel contenait en conséquence une forte proportion de fer, et donnait des croûtes considérables dans les appareils, on a pris le parti d'envoyer l'acide dénitré dans les chambres de plomb, où la majeure partie des impuretés se dépose. Ce n'est qu'alors que l'acide est traité dans les appareils. Il serait à peine possible de concentrer un acide de cette nature dans du platine seul, précisément à cause de ces croûtes. Mais après le traitement qu'on lui fait subir, l'acide est suffisamment pur pour être employé dans la fabrication de la nitroglycérine.

Un très remarquable essai de réduction au minimum des frais de concentration de l'acide sulfurique a été fait par Falding. Il place, entre les fours à pyrites et la tour Glover, une seconde petite tour Glover alimentée par l'acide dénitré et concentré à 60°Bé venant de la tour principale. Comme cette seconde tour reçoit directement les gaz très chauds des fours à pyrites, elle permet d'obtenir du coup un acide à 66°Be. Cette tour doit être doublée à l'intérieur de matériaux capables de résister à l'acide à 66°Bé bouillant, ce qui, dans beaucoup de cas, constituera un obstacle sérieux à l'adoption de ce système.

La fabrication des acides minéraux, de la soude et du chlorure de chaux.

Par **M. le D^r P.-E. Hallwell.**

(*Chemiker Zeitung*, 1894, p. 785.)

Acide sulfurique. — La fabrication de l'acide sulfurique n'a pas réalisé de progrès marquants dans ces dernières années, bien que le nombre des brevets concernant les diverses phases de cette fabrication ait été relativement nombreux. Un grand nombre d'entre eux visent à diminuer le cube énorme des chambres de plomb ou même à les supprimer entièrement. C'est ainsi que Brulfer a breveté un moyen d'augmenter le rendement d'une chambre de plomb de cube donné en la munissant de cloisons en briques creuses, et de jeux de tuyaux de plomb à circulation d'air, diviseurs-réfrigérants, destinés à absorber l'excès de chaleur des masses réagissantes (Brevet français, n° 220402. *Moniteur Scientifique* 1893, p. 53 des brevets).

Le procédé de Brulfer a, paraît-il, été mis en pratique dans une fabrique anglaise; mais jusqu'ici nous ne savons pas s'il offre des avantages réels sur le procédé classique.

Dans le même ordre d'idées nous avons à citer les procédés de Barbier (Brevet français, n° 217844, p. 217 des brevets du *Moniteur Scientifique* 1892) et de Staub (Br. français, n° 226778. *Ibid*, p. 180, 1893).

Barbier dirige l'acide sulfureux des fours à pyrite dans des tours ou chambres à réaction de dimensions assez faibles, où sont disposées des cuvettes d'évaporation de forme spéciale. La dernière chambre de la série joue le rôle d'une tour de Gay-Lussac; le mélange d'acides nitrique et sulfurique qui s'en écoule est envoyé au haut de la première tour, où il rencontre le mélange d'air, de gaz sulfureux et de vapeur d'eau en proportions considérables. Un semblable appareil a été installé à Villafranca, et fonctionnerait, au dire de l'auteur, dans des conditions très satisfaisantes. La production par mètre cube de tour serait de 50 kilogr. d'acide sulfurique par jour. Ce serait là la première tentative heureuse d'émancipation de l'encombrante tour de plomb dans la fabrication de l'acide sulfurique. L'appareil Barbier se fera-t-il sa place et se maintiendra-t-il dans la grande Industrie ? Il serait prématuré de se prononcer après une période de marche aussi courte, et en l'absence de documents plus circonstanciés que ceux que l'inventeur a publiés. Si l'appareil Barbier réussit à remplacer les chambres de plomb, on ne voit pas de raison pour ne pas arriver mieux encore à ce résultat avec les tours

cloisonnées de Lunge Rohrmann, où les conditions sont bien plus favorables en raison de la construction des plaques.

Dans une étude sur la « comparaison des divers systèmes pour le traitement des liquides par les gaz », Lunge donne quelques indications sur les résultats obtenus dans la fabrication de l'acide sulfurique avec ses tours cloisonnées.

Dans le système de Barbier, le cube nécessaire pour une production donnée d'acide sulfurique ne serait que de 1/16^e environ de celui que nécessiteraient les chambres de plomb à rendement égal. Avec la tour de Lunge, cet espace serait encore réduit au dixième environ.

Le nombre de ces tours construites depuis 1887, à différents usages, dépasse déjà la centaine, et il n'est pas douteux que leur application à la fabrication de l'acide sulfurique constitue un progrès dont l'importance se fera jour de plus en plus. Telle est du moins l'opinion de l'auteur que partagent plusieurs praticiens autorisés. Comme jusqu'ici le nombre des fabricants qui ont pu apprécier la valeur pratique de la tour de Lunge est assez restreint, pour des raisons faciles à comprendre, Hazenclever (*Chemische Industrie* 1893, p. 33) propose aux fabricants de se grouper en un syndicat qui installerait une fabrique d'acide sulfurique d'après le système de Lunge pour étudier à fond ce nouveau procédé, avec l'aide et les conseils de l'inventeur. Les associés profiteraient ainsi de l'expérience acquise sans avoir à risquer individuellement les avances considérables que nécessitent l'expérimentation complète et la mise en marche par tâtonnements d'un semblable procédé.

D. Knab (br. allemand 67085) a construit une tour de Glover dont l'intérieur est garni de poteries en grès de formes spéciales destinées à régulariser l'écoulement des acides. Il est probable que les avantages de cette construction ne compensent pas les difficultés et les frais supplémentaires de son établissement.

Enfin, tout récemment, Staub (brevet français n° 226798, p. 180, des brevets du *Moniteur Scientifique* 1893) a demandé un brevet pour « nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique, avec suppression des chambres de plomb, consistant à faire passer le gaz sulfureux dans six tourelles dans lesquelles il est mis au contact d'un mélange d'eau et d'acide nitrique tombant de haut en bas ». Nous ne connaissons encore aucun détail touchant la construction et la marche de cet appareil pour lequel la patente allemande n'a pas encore été accordée.

Le four mécanique de Frasch, pour le grillage des boues de pyrites, dont Lunge a donné récemment la description, paraît donner de bons résultats dans la pratique.

Une modification au four ordinaire, proposée par P. J. Falding (*Ibid.* 1894, p. 134) semble avoir un réel intérêt. Les parois du four sont formées de briques creuses disposées de manière à ce que les creux se suivent en conduites ininterrompues. La circulation de l'air rafraîchit les parois et l'air chaud qui s'échappe de l'appareil peut être utilisé.

Concentration de l'acide sulfurique. — L'appareil à cascades de Siebert (*Moniteur Scientifique* 1894, p. 356) continue à marcher dans des conditions très satisfaisantes. Cependant il n'a pas été mis en service, que nous sachions, en dehors de la fabrique de Hugo Blank, et ses avantages sur les appareils connus de Delplace, Prentice, etc., ne paraissent pas assez marqués pour qu'il se substitue à eux. Les appareils de Heraeus, à revêtement d'or (*Monit. Scientif.*, 1893, p. 366 et *loc. cit.*) fonctionnent dans un certain nombre de fabriques, et s'y comportent bien.

Le procédé de Kessler, concentration par un courant de gaz chauds dans un appareil à étages en pierre de Volvic et plomb, semble gagner du terrain, et tenir dans la pratique les promesses de l'inventeur. Ce système permet d'amener facilement l'acide à 53° jusqu'à 66° B^é sans bassines d'évaporation préalables et sans appareil en platine (*Monit. Scientif.*, *loc. cit.*), et avec des frais très réduits. La température relativement basse à laquelle se produit la concentration permet de condenser les acides évaporés par le contre-courant des acides qui pénètrent dans l'appareil de telle sorte qu'il ne s'échappe en fin de compte que de la vapeur d'eau. L'un des grands avantages de ce procédé c'est qu'il est applicable aussi bien aux acides résiduels de nitration de la glycérine, de la benzine, etc., qu'aux acides chargés de matières solides. Plusieurs de ces appareils fonctionnent en France, en Allemagne, en Angleterre, depuis plus de 18 mois, sans avoir nécessité un arrêt ni une réparation.

De ce procédé à la concentration à 66 dans la tour de Glover elle-même, il n'y a qu'un pas, et de fait l'on s'occupe de divers côtés de le franchir. D'après une communication de Lunge (*Ztschr. f. ang. Chem.*, 1894, p. 137) (1), Falding intercale entre le four à pyrite et le Glover, une seconde tour de Glover de petites dimensions. Comme les gaz pénètrent dans cette tour immédiatement au sortir du four à grillage, ils sont assez chauds pour amener l'acide à 66° B^é. Si l'on réussissait à trouver des matériaux assez résistants pour le revêtement intérieur de cette tour, on aurait là un procédé de concentration idéal qu'on ne saurait imaginer plus économique.

---

(1) Voir le précédent article, dernier alinéa.

Ce procédé serait sans doute applicable aux fabriques d'acide sulfurique qui brûlent du soufre ou de l'hydrogène sulfuré; mais c'est là évidemment l'exception; les gaz, au sortir des fours à pyrite, entraînent une telle masse de poussières, qu'il est à craindre que l'acide concentré sorte du petit Glover à l'état de boue, à moins que l'on ne trouve un moyen d'arrêter complètement les poussières d'oxyde de fer, ce qui ne paraît pas facile.

La concentration définitive de l'acide sulfurique dans des marmites de fonte semble faire des progrès en Amérique. En Europe, elle ne paraît pas avoir donné de résultats favorables.

Constatons enfin que la statistique enregistre une consommation toujours croissante de l'acide sulfurique pour 1893, et que, sans doute, la production pourra s'accroître encore, parce que l'emploi des superphosphates tend à s'étendre beaucoup dans toutes les régions agricoles. Toutefois, l'avenir seul nous dira si, en augmentant leur production, les fabricants réussiront également à améliorer leurs bénéfices.

Acide nitrique.— Guttmann (1) a réalisé quelques perfectionnements nouveaux à la préparation de l'acide nitrique. On sait que le procédé qu'il a breveté en commun avec Rohrmann consiste dans une combinaison de tuyaux et de récipients en grès, verre ou autres substances inattaquables par l'acide nitrique, disposés de façon à soustraire le plus vite possible l'acide condensé au contact des gaz chargés d'impuretés réductrices. Guttmann applique maintenant un courant d'eau froide au refroidissement extérieur de sa batterie de condensation. Il en résulterait une très notable amélioration du rendement et le prix de premier établissement de l'appareil est tombé à la moitié environ de ce qu'il était autrefois. De plus Guttman et Rohrmann injectent dans la conduite des gaz un courant d'air chaud et font pénétrer l'air par aspiration déjà dans la cornue de décomposition.

Actuellement, ce procédé permet d'obtenir la presque totalité de l'acide produit sous la forme d'acide très concentré à 96-97 °/₀ de monohydrate avec 0,50 à 0,75 °/₀ à peine d'acide hypoazotique.

A côté de ce procédé, nous devons signaler celui qu'emploie la fabrique de produits chimiques de Griesheim pour produire d'emblée de l'acide pur au moyen de salpètre du Chili et d'acide sulfurique brut. A ce titre et en raison de sa simplicité, il semble devoir être adopté dans d'autres fabriques. Il consiste essentiellement en ce que, sur le trajet des vapeurs dégagées de la cornue se trouve intercalé un récipient où viennent refluer les vapeurs condensées par un réfrigérant quelconque. L'acide condensé est maintenu dans ce récipient à une température de 80° C environ, et traité par un courant d'air chaud qui le débarrasse de la plus grande partie des impuretés.

Vogt et Wichmann (Brevet allemand, n° 69059 et brevet français n° 222358), (Brevets du *Moniteur Scientifique* 1893, p. 91) décomposent par un mélange de gaz carbonique et de vapeur d'eau le nitrate alcalin mélangé de chaux caustique pulvérisée et aussi sèche que possible. La réaction exige la température du rouge sombre. Elle est sans doute intéressante au point de vue théorique, et, en raison de ce qu'elle produit directement du carbonate alcalin, elle pourrait avoir une portée industrielle, si l'on réussissait à réduire les pertes d'acide nitrique auxquelles elle doit forcément donner lieu. Nous ne savons pas si ce procédé a été essayé en grand.

Soude et chlorure de chaux. — Parmi les divers procédés, anciens ou nouveaux, de fabrication de la soude, le procédé à l'ammoniaque est non seulement resté prépondérant, mais il a pris et prend encore chaque jour plus d'extension. Les méthodes de fabrication ont été partout améliorées, sans que nous sachions au juste la portée et la valeur de ces améliorations. Les conditions dans lesquelles travaillent les fabricants, liés entre eux par des conventions commerciales de commun intérêt, sont en effet tenues secrètes. Les progrès qu'ils réalisent consistent d'ailleurs le plus souvent dans d'infiniment petits détails de construction d'appareils, bien plus que dans des perfectionnements d'ordre chimique.

La distillation de l'ammoniaque des eaux-mères se fait à peu près partout maintenant dans des appareils à colonne qui fonctionnent de la façon la plus régulière et la plus économique. On objectait à l'appareil à colonne la dépense nécessitée par l'excès de chaux qu'il faut employer, lorsque le lait de chaux est pompé directement dans la colonne; plusieurs fabricants ont obvié à cet inconvénient, en mélangeant d'avance aux eaux-mères débarrassées d'acide carbonique, dans des réservoirs spéciaux, la quantité de chaux nécessaire pour leur décomposition.

Quant à l'emploi des colonnes pour la saturation (carbonisation), nous savons que certaine fabriques y ont renoncé et sont revenues aux anciens carbonateurs dont un certain nombre sont combinés en batterie. Dans ces colonnes on ne peut, en effet, régler aussi sûrement la température que dans les anciens saturateurs; il en résulte qu'on n'obtient pas toujours le bicarbonate sous la forme granuleuse convenable.

---

(1) Voir le travail publié par cet auteur, livraison de Mai 1894. *Moniteur Scientifique*, p. 344.

Plusieurs fabriques ont pu réduire leur perte d'ammoniaque à moins de 0 kilogr. 300 par 100 kilogr. de soude à 98°, et si l'on réfléchit que la plupart d'entr'elles arrivent à produire la soude à un prix de revient qui ne dépasse guère 5 francs °/₀ kilogr. et même n'atteint pas cette somme, on conviendra que, pour l'instant, l'industrie de la soude à l'ammoniaque n'a guère de craintes à concevoir au sujet de procédés nouveaux de fabrication. Ces prix s'entendent pour la soude seule, et sans utilisation du chlore des eaux-mères. On sait que d'efforts ont été tentés dans ce sens. Il semblerait que la solution de ce grand problème industriel est prochaine, si même elle n'est pas déjà trouvée. Vers la fin de 1892 on apprit que la maison Brunner, Mond et Cᵉ avait réussi à utiliser le chlorure de calcium, résidu de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, pour la préparation du chlore et du chlorure de chaux. D'après les renseignements publiés à cette époque (*Chemiker Zeitung*, 1892, p. 1602-1651), il semblerait que le procédé n'est autre, en principe, que celui qu'a breveté Mond, il y a environ 8 ans ; mais que d'efforts, d'intelligence et d'argent il a fallu pour aboutir à un procédé vraiment pratique, permettant une production journalière de 8 à 10 tonnes de chlorure de chaux dans l'usine de Winnington. Les nombreux brevets additionnels de l'auteur témoignent assez des difficultés qu'il a dû surmonter. Il est difficile de se prononcer sur la valeur réelle du procédé de Mond. En étudiant ses brevets, on est frappé de maints points faibles. Tout d'abord, pour isoler le chlorure d'ammonium des lessives des carbonisateurs, Mond les soumet à la congélation. Il semble impossible que l'on obtienne ainsi tout le sel dissous, et les liquides-mères de la congélation doivent être distillés, tandis que d'une autre part le sel isolé est décomposé, dans une autre opération, par la magnésie. La récupération de l'ammoniaque s'opère ainsi en deux phases, avec une dépense de combustible, sinon double, au moins sensiblement augmentée. Peut-être les eaux-mères de la congélation retournent-elles directement dans la fabrication en servant à dissoudre de nouvelles quantités de sel ; mais dans ce cas, il est certain que les impuretés s'y amassant, on obtiendrait bien vite le bicarbonate sous la forme si redoutée des fabricants, de schlamms fins, difficiles à travailler.

La seconde opération essentielle du procédé de Mond, la décomposition à sec du chlorure d'ammonium par la magnésie, semble aussi bien dificile à réaliser sans perte d'ammoniaque.

Enfin, dans la phase suivante, la décomposition du chlorure de magnésium, les difficultés sont plus nombreuses et plus graves encore. On peut du moins se faire cette opinion, d'après ce que l'on sait des tentatives persévérantes faites dans cette voie depuis plusieurs années par l'industrie des sels de potasse à Stassfurt, et par Péchiney à Salindres. Malgré de grandes dépenses de capital, d'intelligence et d'énergie, ces tentatives n'ont abouti jusqu'ici qu'à des insuccès. Mond a-t-il été plus heureux? Encore une fois, nous ne pouvons en juger. Nous savons seulement que la fabrique de Winnington a été récemment agrandie, ce qui indiquerait que le traitement des eaux-mères de sel ammoniac donne vraiment de bons résultats financiers. D'un autre côté, la plus importante des fabriques autrichiennes de soude à l'ammoniaque, à Sczakowa, en Galicie, a installé depuis assez longtemps et pratiqué avec succès la fabrication de chlore au moyen des eaux-mères. Le procédé consiste à transformer, d'après Schaffner, les lessives de chlorure de calcium en lessives de chlorure de magnésium au moyen de la magnésie et de l'acide carbonique. La magnésie elle-même est récupérée au cours des opérations. Le chlorure magnésien est décomposé dans un appareil de Péchiney à foyer mobile. Il semblait toujours inexplicable à l'auteur qu'on pût réussir avec un semblable procédé, nécessitant l'évaporation de lessives assez étendues de chlorure de magnésium, alors qu'avec un procédé à peu près identique, on n'a obtenu aucun résultat satisfaisant à Stassfurt, où le chlorure de magnésium est pour rien. Cependant, on assure de bonne source que le procédé de Szcyakowa donne des bénéfices, qu'il ne s'agit plus d'une installation d'essai, mais bien d'une fabrication réglée, reconnue bonne et pratique, puisqu'on s'organise en ce moment même pour l'augmenter dans une grande proportion.

Nous savons d'autre part qu'une fabrique anglaise s'est assuré le droit d'exploitation des brevets Péchiney pour fabriquer le chlore avec ses résidus de fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Nous n'avons à signaler aucun progrès marquant dans la fabrication de la soude Leblanc. Le procédé de Chance-Claus (1) pour la régénération du soufre des charrées de soude, qui a permis à quelques fabriques anglaises d'améliorer leur situation, n'a été introduit dans aucune fabrique allemande. Il est assez surprenant que deux nouvelles usines de soude à l'ammoniaque récemment bâties en Angleterre se soient disposées pour fabriquer en même temps la soude Leblanc. On cherche sans doute à combiner les deux procédés en vue d'obtenir le chlore d'une part, le soufre de l'autre, comme produits accessoires de la fabrication.

Les procédés électriques sont, au contraire, plus que jamais à l'ordre du jour, et des brevets nombreux témoignent de l'activité des chercheurs dans cette direction. Nous ne pouvons

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, livraison de Janvier 1891, p. 46.

les analyser, ni même les citer tous. Ce serait d'ailleurs là une besogne oiseuse. Nous dirons seulement que la cause principale des échecs qu'ont subis jusqu'ici ces méthodes est à chercher surtout dans la pénurie de diaphragmes et d'anodes appropriés. C'est là l'obstacle auquel se heurtent tous ces procédés électrolytiques. Cependant, on a sans doute réussi à l'écarter en partie, car il existe déjà un assez grand nombre d'usines qui ont installé, au moins à titre d'essai, la fabrication du chlore et des alcalis par électrolyse. Nous citerons notamment la fabrique de Griesheim et la Compagnie Générale d'électricité de Berlin, qui prépare à Bitterfeld une installation importante.

D'après les calculs de Cross et Bevan (*J. Soc. chim. ind.*, 1892, p. 963), l'électrolyse permettrait la fabrication combinée du chlore et des alcalis à des prix très rémunérateurs. Il n'y a pas à se dissimuler que les progrès de la fabrication électrolytique de la soude pourront porter, dans un avenir plus ou moins prochain, un coup sensible aux procédés actuels. C'est le procédé Leblanc surtout, avec fabrication concomitante du chlore d'après Weldon, qui serait atteint, bien plus que la soude à l'ammoniaque, surtout si cette dernière arrive à utiliser pratiquement ses résidus pour la production du chlore. C'est donc encore pour longtemps la soude à l'ammoniaque qui restera la régulatrice du marché. Ceci ressort encore de la considération suivante : L'électrolyse fournit le chlore et l'alcali dans des rapports qui ne cadrent pas avec les besoins de la consommation. L'Europe, par exemple, consomme au moins six fois plus de soude que de chlorure de chaux, alors que par électrolyse on produirait environ deux fois autant de chlorure de chaux que de soude. Ce déséquilibre ne manquerait pas de faire baisser considérablement le prix du chlorure de chaux et des autres préparations chlorées, si bien que les bénéfices présumés de la fabrication électrolytique, basés sur les cours normaux actuels des deux produits, se trouveraient abaissés dans de telles proportions que le procédé cesserait d'être avantageux.

Parmi les autres procédés proposés récemment pour la fabrication de la soude, nous citerons celui de Kranz à Thorn, qui met en œuvre les fluorures alcalins. (Brevets du *Moniteur scientifique*, 1893, p. 225) ; les divers procédés aux ferrites alcalins de Lunge, Lyte et d'autres ; enfin, le procédé proposé par Ody pour la fabrication de la soude caustique au moyen du sulfate de soude et du phosphate de calcium. La solution de phosphate de sodium obtenue par double décomposition est bouillie avec de la chaux caustique ; il se sépare du phosphate de calcium utilisable pour une opération suivante, et la soude caustique reste en dissolution. De semblables procédés n'ont plus, à l'heure actuelle, qu'un intérêt théorique ; tout au plus pourraient-ils se développer un jour dans des circonstances et un milieu tout particuliers.

En ce qui concerne plus spécialement le chlore, nous avons été amené à diverses reprises à en parler plus haut. A Stassfurt, dans les usines qui se sont particulièrement appliquées à la production directe du chlore au moyen du chlorure de magnésium, on paraît avoir totalement renoncé à viser ce but, et l'on cherche aujourd'hui plutôt à fabriquer l'acide chlorhydrique. On prépare, il est vrai, le chlorure de chaux ; mais c'est au moyen de l'acide chlorhydrique, par le procédé Weldon.

Wallis, d'après le brevet D. R. P. n° 71,095 (Brevets du *Moniteur scientifique*, 1893, p. 226) prétend préparer le chlore au moyen d'un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique ; son procédé différerait de ceux que l'on connait depuis longtemps, basés sur le même principe, en ce qu'il emploie l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, et que la totalité de cet acide s'oxyderait pour fournir du chlore.

Lyte et Steinhardt, D. R. P. n° 68,718 (*Ibid.*, p. 101) obtiennent du chlore au moyen des résidus de la soude à l'ammoniaque, en chauffant ceux-ci avec du bioxyde de manganèse régénéré en présence de magnésie.

Lunge et Pret (Pret-Thèse Inaugurale. Zurich, 1893), ont fait une étude approfondie du procédé de préparation du chlore au moyen de l'acide nitrique, d'un chlorure, et du bioxyde de manganèse. Leurs expériences montrent que ce procédé offre peu de chances de réussite pratique, en raison d'une perte d'environ 12 °/₀ d'acide nitrique qu'on ne pourrait sans doute éviter. Un procédé très intéressant a été essayé par G. Blattner et P. Kestner. En dirigeant un mélange de gaz chlorhydrique et d'air sur les résidus de pyrites contenant du cuivre, chauffés au rouge sombre, l'acide chlorhydrique est brûlé par l'oxygène et le chlore se dégage, mélangé d'azote et de vapeur d'eau ; à cette température, l'oxyde de fer n'est pas attaqué, et le cuivre seul passe à l'état de chlorure cuivrique. Ce procédé a surtout pour but de séparer le cuivre des pyrites mixtes en le solubilisant ; mais il est probable que la production concomitante du chlore pourra, dans certains cas, lui donner une valeur industrielle qu'il n'aurait pas sans cette circonstance.

Étude sur la production électrolytique du chlorate de potasse (1).

Par MM. C. Hœussermann et Wilh-Naschold.

(*Chem. Ztg.*, 1894, p. 857.)

On sait, par les travaux de Lidoch et Tachomirow, de Hurter et d'autres, que la production d'hypochlorite ou de chlorate, dans l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de potassium, est due à une réaction secondaire, à l'action du chlore sur l'hydrate de potassium diffusant de la cathode à l'anode. Les auteurs se sont proposé d'établir les conditions les plus favorables pour la production du chlorate, en étudiant le rapport entre la densité du courant, la concentration, la température et l'alcalinité de l'électrolyte d'une part, et le rendement en chlorate de l'autre.

L'appareil dont ils ont fait usage consistait en un récipient rectangulaire en fer-blanc servant de cathode, où plongeait un vase poreux façonné avec la composition de Pukall. L'anode était formée d'une plaque de charbon de cornue ou d'une lame de platine. La cellule anode avait une contenance d'environ 500 c.c. ; la cathode d'environ 1 litre. On a fait usage du courant (10 volts) produit par une dynamo qu'on a ramené, par interposition de résistances convenables, à 5 ampères. La durée de chaque expérience a été exactement de 3 heures, en sorte que la quantité d'électricité consommée par chaque essai a été de 15 ampères-heures. La température était réglée par immersion de tout l'appareil dans un grand bain-marie, permettant de porter la température des liquides jusqu'à 85° C. Après chaque expérience, on a recueilli séparément les liquides de l'anode et de la cathode, que l'on a mesurés et analysés de la manière suivante :

Liqueur de la cellule négative — On porte le tout à l'ébullition et prélève 100 c.c. que l'on étend à 500 c.c. avec de l'eau distillée. On titre une partie aliquote au moyen d'acide chlorhydrique demi-normal avec l'orangé III comme indicateur. Une autre fraction est acidulée légèrement au moyen d acide sulfurique, neutralisée ensuite par digestion avec un excès d'oxyde de zinc ; dans la liqueur filtrée, on titre l'acide chlorhydrique au moyen de la solution décime d'argent.

Liqueur de l'anode. — On titre comme ci-dessus le chlore total. Pour doser le chlorate, on prélève une partie aliquote de la liqueur bouillie et étendue, qu'on additionne d'un excès de solution ferreuse titrée et d'acide sulfurique dilué ; on fait bouillir dans un matras à soupape de caoutchouc empêchant la rentrée de l'air, puis on titre l'excès de sel ferreux au permanganate. Indépendamment des résultats analytiques directs, on a calculé le rendement en chlorate et en hydrate de potassium pour cent du rendement théorique, sachant que un ampère-heure fournit théoriquement :

$$\frac{4.55}{6} = 0 \text{ gr. } 75 \ KClO^3 \text{ ou } 0 \text{ gr. } 208 \ KOH$$

Nous nous bornons, dans ce qui suit, à citer les expériences dont les résultats ont été caractéristiques :

Expérience I. — L'anode et la cathode sont montées avec la même solution à 10 % de chlorure de potassium (100 c.c. = 10 gr · 9 KCl). Température 15°. L'anode est formée par une plaque de charbon de cornues de 60 × 125 millimètres dont la surface active = 150 cmq. La densité du courant pour 1 cmq = 0,033 A. La tension dans les bains a varié entre 4,5 et 5 V. L'électrolyte de l'anode contenait, après 3 heures, 0 gr. 9 $KClO^3$; on a donc obtenu par ampère-heure 0 gr. 06 $KClO^3$, soit 8 % de la théorie.

Expérience II. — Mêmes dispositions que dans l'essai 1. Durant l'électrolyse, on a fait arriver lentement, au moyen d'un entonnoir à robinet, dans le liquide de l'anode, 100 gr. de lessive à 30 % de potasse caustique, en réglant l'arrivée de manière à avoir toujours un léger excès de chlore libre, ce dont on s'assurait au moyen d'un papier de tournesol qui, au contact de la liqueur, rougissait légèrement avant de se décolorer. Bien que, dans ces conditions, une partie du chlore se soit diffusée dans l'atmosphère, on a obtenu, par ampère-heure, 0 gr. 38 $KClO^3$ = 50 % de la théorie.

Expérience III. — Disposée comme la précédente, mais en réglant l'afflux de la lessive caustique, de manière à maintenir toujours une légère alcalinité de la liqueur de l'anode pour éviter tout dégagement de chlore.

Comme l'anode en charbon est fortement attaquée par l'électrolyte alcalin, on l'a remplacée pour cet essai et pour les suivants par une lame de platine. Celle-ci avait une surface active de 210 cmq, correspondant à une densité de courant de 0.024 A par cmq. — A son contact on n'observe au début de l'expérience qu'un faible dégagement de gaz et ce n'est qu'après une demi-heure environ de marche qu'il se forme des bulles assez abondantes de gaz (oxygène). La tension au bain, assez variable, était en moyenne de 4 V. Rendement : 1 ampère-heure a

(1) Voir sur ce sujet l'intéressant travail de M. Désiré Korda, publié dans la livraison de Juillet 1894 du *Moniteur Scientifique*, p. 502.

fourni 0 gr. 5 $KClO^3$ = 67 % de la théorie et, à la cathode, 1 gr. 6 KOH = 80 % de la théorie. Dans 100 c c. de liqueur de la cathode, il y avait encore 7 gr. 8 de KCl non décomposé pour 2 gr. 6 de KOH formé.

Expérience IV. — La cellule anode n'a pas été montée avec du chlorure de potassium, mais seulement avec une lessive de 30 gr. KOH dans 400 c.c. d'eau. Tension au bain, au début, 6 V qui sont tombés à 5 pour se maintenir ensuite à 5 1/2 environ. 1 ampère-heure a fourni 0 gr. 25 de $KClO^3$, soit à peu près exactement la moitié de ce qu'a donné l'essai 3.

Ce résultat est d'accord avec le fait connu, que dans l'électrolyse de l'hydrate de potassium, l'oxygène dégagé au pôle positif ne peut directement oxyder le chlorure de potassium en chlorate, et que la formation de ce dernier sel est due exclusivement à une réaction secondaire entre le chlore et l'hydrate alcalin.

D'après cela, le liquide de l'anode doit contenir toujours pour 1 molécule de $KClO^3$, 5 molécules de KCl, si l'on fait abstraction des modifications dans sa composition, dues à la diffusion, et à une faible quantité d'hypochlorite détruite par le courant.

Dans notre essai, l'analyse a indiqué un poids total de chlore de 11 gr. 38, dont 2 gr. 26 à l'état de chlorate et le reste, soit 9 gr. 12, sous forme de chlorure, au lieu de 11 gr. 2 que nous eussions dû trouver d'après la proportion KCl : $KClO^3$ = 5 molécules : 1 molécule.

Expérience V. — La cellule anode a reçu une solution à 10 % de chlorure de potassium et 100 grammes de lessive de potasse à 30 %. On a opéré, d'ailleurs, comme pour l'essai 4 Rendement : 0 gr. 41 par ampère-heure = 55 % de la théorie. Il ressort des expériences qui précèdent, que le rendement en chlorate est maximum lorsque la liqueur de l'anode est toujours maintenue légèrement alcaline par un afflux ménagé de lessive de potasse. Si cette liqueur est légèrement acide, ou fortement alcaline, la quantité de chlorate produite par ampère-heure diminue. Dans les essais suivants, on s'est proposé de déterminer l'influence de la température, de la concentration de l'électrolyte et de la densité du courant sur le rendement en chlorate. Sauf ces conditions variables, on a opéré comme dans l'expérience n° 3. On a reconnu que ces facteurs n'ont pas d influence marquée sur la production du chlorate, entre des limites assez étendues. La plus grande concentration et l'élévation de la température ont pour effet de diminuer sensiblement la tension au bain et, par suite, la dépense d'énergie électrique nécessaire pour la production d'une même quantité de chlorate.

Expérience VI. — Au lieu de la lame de platine, on emploie comme anode un fil de même métal de 2m/m5 de diamètre et 90 m/m de longueur. Surface utile = 7 cmq 2. Densité du courant = 0.7 A par cmq. — Tension variant entre 6 et 7 V. Les résultats ne diffèrent presque pas de ceux de l'essai 3. A noter une odeur marquée d'ozone à l'anode.

Expérience VII. — Mêmes conditions que dans l'expérience 3, en maintenant tout le système à 45° puis à 85°. Pas de différence dans les rendements en chlorate; la tension au bain s'est abaissée à 3.7 et 3.3 V.

Expérience VIII. — Au lieu d'une solution à 10 %, on opère avec une solution concentrée à 24 % K Cl. à 45 et 80° C. Rendement en chlorate comme dans l'essai 3. A la cathode, il s'est formé par ampère heure 1 gr. 8 KOH + 90 % de la théorie Tension au bain 3.5 et 3 V.

En résumé, nous conclurons de ces essais que pour la fabrication en grand du chlorate, il convient d'électrolyser des solutions de chlorure de potassium concentrées et chauffées à 80° C. environ. La substance la plus favorable comme anode est le platine; mais il est possible qu'on puisse avantageusement opérer avec d'autres substances, comme le plomb ou le peroxyde de plomb, par exemple, qui, sans doute, seront peu attaqués par l'électrolyte maintenu toujours légèrement alcalin. Au lieu de la lessive de potasse pure, dont nous avons fait usage dans nos essais, on emploiera en grand la solution de potasse contenant du chlorure obtenue dans la cellule négative. Cette solution, par une circulation convenablement réglée, passera de la cathode à l'anode, de manière à réaliser les conditions de légère alcalinité les plus favorables. On n'aura donc qu'à remplacer, au fur et à mesure, le chlorure de potassium réellement décomposé. La séparation du chlorate de la liqueur de l'anode est facile à réaliser par évaporation à cristallisation, lavage à l'eau froide du dépôt et recristallisation. Il n'est pas possible d'établir à priori si ce procédé, en le supposant réalisé dans de bonnes conditions mécaniques, donnera le chlorate à meilleur compte que le procédé qui utilise le chlore électrolytique agissant indirectement sur une lessive alcaline Dans ce dernier cas, à côté du chlorate et du chlorure de calcium ou de magnésium sans valeur, on produit une quantité équivalente d hydrate de sodium dont la valeur est à déduire du prix de revient du chlorate. Toutefois, le point important à résoudre, pour l'un et l'autre de ces procédés, c'est la préparation d'un diaphragme résistant au chlore et aux alcalis, et n'offrant qu'une faible résistance électrique. Les essais que nous avons faits pour la production électrolytique du chlorate de *sodium* ont donné, à conditions égales, des rendements équivalents, tout à fait comparables à ceux obtenus dans les expériences qu'on vient de lire.

Sur l'électrolyse des sels fondus.

Par **M. Claude Vautin**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, Mai 1894.)

L'électrolyse commerciale des sels fondus est un sujet extrêmement vaste. Je me propose de limiter aujourd'hui mes remarques à l'électrolyse des chlorures de potassium et de sodium, me réservant de publier à une date ultérieure les notes que j'ai recueillies sur l'ensemble de la question.

Je tiens à expliquer tout d'abord pourquoi j'ai étudié la décomposition électrolytique des sels alcalins fondus, et non celle de leur dissolution aqueuse. Après avoir recherché pendant longtemps une méthode économique permettant de décomposer industriellement les solutions de chlorure de sodium, je m'étais arrêté à l'emploi d'une électrode de mercure d'une forme assez nouvelle. La tension superficielle du mercure est assez grande pour que ce métal puisse se maintenir en couches de 1 à 12 millimètres d'épaisseur sur des plaques perforées, le diamètre des trous variant, bien entendu, avec l'épaisseur que l'on cherche à obtenir. En partant de ce principe, j'ai construit une cuve dont le fond est formé d'une plaque perforée sur laquelle repose une couche de mercure. Cette plaque est faite d'une substance non conductrice ; si elle est en métal, elle doit être recouverte d'une matière non conductrice, de façon qu'elle soit parfaitement isolée du mercure qui forme cathode. L'anode est formée par des charbons de cornue plongeant dans le liquide de la cuve. Lorsque le courant passe, le sodium se dépose à la surface du mercure, et forme un amalgame qui, en raison de sa faible densité, gagne la surface du bain. Au contact de l'eau, cet amalgame se décompose en mercure et en soude caustique.

Ce procédé fonctionne très bien. Néanmoins, je ne pense pas qu'il puisse prendre la place des méthodes industrielles actuellement en usage pour la fabrication du chlore et de la soude, et cela pour les raisons suivantes :

1° La trop grande dimension des appareils ; 2° la conductibilité relativement faible des solutions ; 3° la désagrégation rapide des charbons ; 4° enfin toutes les difficultés bien connues inhérentes à l'électrolyse des solutions de sel marin. Les remarques précédentes ne s'appliquent pas au chlorure de potassium.

J'ai étudié alors l'emploi des chlorures alcalins fondus comme électrolytes. Mais la récupération des métaux alcalins soit par distillation, soit au moyen d'appareils spéciaux, a présenté jusqu'ici de telles difficultés, que j'ai cherché à obtenir ces métaux sous forme d'alliages.

Lorsqu'on essaye de recueillir les métaux alcalins par la distillation ou par tout autre procédé reposant sur l'emploi d'une cathode solide, le rendement est de beaucoup inférieur au rendement théorique, et il semble que les remarques que l'on a faites sur l'existence de sous-chlorures alcalins soient vraies. En fait, le potassium et le sodium se redissolvent dans l'électrolyte qui est constituée par leur propre chlorure fondu.

En 1873, Werdermann a fait breveter en Angleterre un procédé de préparation du sous-chlorure de sodium par électrolyse du sel marin fondu en se servant d'électrodes en carbone. Lorsqu'on juge qu'il s'est formé une quantité suffisante de sous-chlorure, on abandonne la masse au refroidissement, puis on la traite par l'eau. Il se forme de l'hydrate de soude d'après la réaction :

$$Na^2Cl + H^2O = NaOH + NaCl + H.$$

On a également proposé d'employer ce sous-chlorure comme agent réducteur. Cette action appliquée à la cryolite peut être exprimée par la formule suivante :

$$Al^2Fl,6NaFl + 6Na^2Cl = 2Al + 6NaCl + 12NaFl.$$

Si je mentionne ces faits, c'est pour montrer que les auteurs de tous ces procédés semblent avoir reconnu, comme moi, l'impossibilité d'obtenir un rendement suffisant en sodium métallique.

En ce qui concerne la récupération des métaux alcalins par distillation, en admettant même la possibilité d'un rendement théorique, je crois que cette distillation entraînerait une forte proportion de l'électrolyte, et il serait difficile, dans ces conditions, d'obtenir un métal pur.

Le procédé qui consiste à recueillir le métal sous des cloches présente également de grandes difficultés. Si la cloche est faite d'une substance non conductrice, elle se désagrège rapidement sous l'action de l'électrolyte et du métal alcalin mis en liberté. L'emploi de cloches en fer recouvertes intérieurement d'une couche isolante n'a pas mieux réussi. La matière isolante se détache peu à peu et, la partie externe de la cloche devenant cathode, une

portion du métal alcalin est mise en liberté à l'anode et, en se recombinant au chlore, détermine une perte d'énergie considérable.

Afin d'éliminer ces difficultés, j'ai cherché à obtenir le sodium sous forme d'un alliage. Le plomb présente, à ce point de vue, de grands avantages en raison de sa grande fusibilité, de son action nulle sur une solution d'hydrate de soude, de sa stabilité sous une couche d'oxyde de sodium ou d'hydrate de soude fondu, et de son prix peu élevé.

Un alliage de plomb et de sodium contenant environ 20 °/₀ de ce dernier métal a été chauffé dans un creuset sous une couche de chlorure de sodium fondu. En examinant le contenu du creuset après refroidissement, je m'attendais à ce que le sodium ait distillé, ou tout au moins ait subi l'action du sel marin. Mais il n'en était rien et, en réalité, la perte en sodium avait été insignifiante.

Cette expérience a été suivie de plusieurs autres dans lesquelles j'ai employé le plomb fondu comme cathode, et le chlorure de sodium fondu comme électrolyte. Les résultats que j'ai obtenus me permettent d'affirmer que la production économique du chlore, de la soude et de la potasse par électrolyse des chlorures alcalins fondus est à l'heure actuelle une question résolue.

L'appareil dont je me suis servi est un creuset garni intérieurement d'une couche de magnésie, et muni d'un couvercle fermant hermétiquement. Au fond du creuset se trouve une couche de plomb fondu surmontée d'une couche de chlorure de sodium également fondu. Le couvercle du creuset porte trois orifices. Le premier sert au dégagement du chlore. Dans le second s'engage une tige de charbon de cornue reliée au pôle positif, et plongeant dans l'électrolyte. Le troisième orifice est muni d'un tube en terre réfractaire traversé par un conducteur en fer qui plonge dans le plomb fondu. Ce conducteur est relié au pôle négatif. En faisant passer un courant d'environ 100 ampères, le sodium est mis en liberté, et s'allie au plomb dont la surface forme la véritable cathode.

Cette expérience a été prolongée jusqu'à ce que la proportion de sodium électrolysée représente 8 °/₀ du poids du plomb. Après refroidissement, le creuset a été brisé. L'alliage brillant qu'il contenait avait une action très énergique sur l'eau. Le sel résiduel n'était pas alcalin; ceci montre que tout le sodium mis en liberté s'était combiné au plomb, au lieu de se recombiner à l'électrolyte pour donner un chlorure basique. L'opération, depuis le commencement jusqu'à la fin, s'est passée d'une façon uniforme, et sans qu'on puisse noter aucune variation de résistance dans le circuit.

Si l'on cherche à séparer le sodium du plomb sous forme d'oxyde de sodium Na^2O, il suffit de refondre l'alliage sous une couche de soude caustique. La réaction est la suivante :

$$NaOH + Na = Na^2O + H.$$

Cette réaction a une grande importance. Il résulte, en effet, de mes dernières expériences, que le peroxyde de sodium peut être préparé en partant de l'oxyde Na^2O ainsi obtenu. Cet alliage peut également servir à la préparation des cyanures alcalins. En raison même de sa fragilité, il peut être broyé très aisément, si l'on a soin de lui incorporer un peu de pétrole pour éviter toute oxydation du sodium. L'alliage ainsi broyé peut être mélangé avec du ferrocyanure bien sec. En chauffant le mélange, le métal alcalin prendra la place du fer, ce dernier se séparant ainsi que le plomb du cyanure fondu.

Le sodium peut encore être séparé du plomb par distillation dans des appareils spéciaux.

La force électromotrice nécessaire à la décomposition des chlorures alcalins fondus n'excède pas 2 volts.

Si l'on fait usage de chlorure du sodium pur, et qu'on décompose l'alliage plomb-sodium par l'eau distillée dans des capsules d'argent, on obtient un hydrate de soude plus pur que tous les produits actuellement livrés par le commerce pour l'usage du laboratoire.

Les anodes dont je me suis servi sont en charbon de cornue; mais pour éviter une désagrégation trop rapide, il est necessaire de les maintenir pendant plusieurs heures dans une solution bouillante de sucre de canne et, après séchage, de les calciner en vase clos. Si l'on ne prend pas cette précaution, on observe au bout de quelques heures une augmentation considérable de resistance due au dégagement de chlore à l'intérieur même de l'anode.

Préparation des alcalis et du chlore par l'électrolyse

On sait les nombreuses tentatives qui ont été faites dans ces dernières années pour la préparation électrolytique des alcalis et du chlore. Nous ne rappellerons que pour mémoire les procédés de G. J. Atkins et E. Applegarth (Br. allemand 61,409) basé sur la formation d'un amalgame avec le métal alcalin ou alcalino-terreux, et de E. Hermite et A. Dubosc, à Paris, qui électrolysent le chlorure alcalin en présence d'argile ou d'alumine gélatineuse. (Brevets du *Moniteur Scientifique* 1893 p. 53).

Un nouveau procédé a été récemment breveté en Autriche par les ingénieurs W. Spilker et C. Lœwe, et essayé par les « Vereinigten chemischen Fabriken », à Léopoldshall.

Les avantages de ce procédé consisteraient en ce que la production de l'alcali et de chlore est continue et tout à fait indépendante de la concentration, et en ce que l'alcali est obtenu sous forme de lessive pure, sans chlorure alcalin.

Les auteurs ont reconnu qu'on obtient une électrolyse proportionnelle à l'intensité du courant, lorsqu'on ne plonge que l'électrode positive dans la solution du chlorure alcalin. Celle-ci est séparée de la cellule négative par un diaphragme poreux contenant une solution neutre ou légèrement acide du même alcali ; pratiquement, on opère avec l'acide carbonique. En se plaçant dans les conditions indiquées, c'est-à-dire en maintenant la liqueur de la cellule négative légèrement sursaturée de gaz carbonique tandis que la cellule anode contient le chlorure, bromure ou iodure correspondant, la décomposition s'opère suivant le schéma :

$$\underbrace{Na^2CO^3 + (CO^2 + Na^2O)}_{\text{Cathode}} + \underbrace{2NaCl + H^2O}_{\text{Anode}}$$

$$= \underbrace{3Na^2 + H^2}_{\text{Cathode}} + \underbrace{2Cl}_{\text{Anode}}$$

C'est-à-dire que la cellule-anode perd son alcali, par une sorte d'osmose électrique avec dégagement de chlore, tandis que l'alcali passe dans la cathode, et forme avec le bicarbonate qui s'y trouve déjà, du carbonate neutre, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Cette réaction est tout à fait indépendante des concentrations des sels dans les cellules.

Les essais ont montré que dès le début de la décomposition, c'est à-dire dans des conditions quelconques de concentration, le volume du liquide diminue dans la cellule positive, et augmente dans la négative. Lorsque la concentration de la lessive de l'anode atteint un certain rapport avec la concentration de la solution de la cathode, la proportion de carbonate alcalin n'augmente plus dans celle ci, mais bien le volume de la lessive, et cela proportionnellement à l'intensité du courant. De même, la concentration du chlorure dans l'anode reste constante avec diminution du volume. Les concentrations observées à ce moment d'équilibre sont par exemple :

Cathode : Solution à 15,5 % environ Na^2CO^3
Anode : » à 18° % NaCl.

rapport à peu près égal à celui des équivalents des deux sels.

Ce fait est d'une très-grande importance pour la pratique du procédé. L'appareil construit par les auteurs se compose d'une série de cellules couplées, anodes avec anodes, cathodes avec cathodes. Un courant continu de chlorure alcalin arrive dans la cellule positive la plus élevée, tandis qu'une solution faible de carbonate de sodium, sursaturée de gaz carbonique, s'écoule parallèlement dans la série négative. On recueille au bas de cette dernière une solution de carbonate neutre, tandis que l'ensemble des cellules positives enfermées dans un espace clos fournit un courant continu de chlore. (Brevet autrichien du 26 mai 1892, d'après *Dingler's Polyt. Journ.* 1893 p. 187).

SUCRES. — AMIDON. — GOMMES

Clarification des jus contenant du glucose, pour l'analyse.

Par M. Prinsen-Geerligs.

(*Sugar Cane*, 1894, 897.)

Dans le Bulletin de l'Association des Chimistes, n° 10, 1892, M. Saillard se plaint des résultats fournis par la polarisation des jus de canne; en employant comme d'habitude le sous-acétate de plomb pour la clarification, on obtient, d'après lui, une rotation supérieure de 1° à celle que fournit le même jus déféqué à l'acétate neutre. M Saillard attribue cet excès à ce que l'acétate basique précipite la lévulose du jus, et supprimant ainsi une partie du corps lévogyre, fait croître la rotation vers la droite.

Fruhling et Schulz interdisent tout à fait l'emploi du sous-acétate dans les produits contenant de l'inverti. D'autre part, Gill, Dubrunfaut et Ross, admettent que la précipitation de levulose n'a lieu qu'en liqueur devenue basique, et qu'une goutte d'acide acétique fait reparaître la rotation normale.

Ceci ne doit se produire que dans les arrière-produits contenant de la lévulose par suite de l'inversion du saccharose dans le cours de la fabrication, et dans le jus de canne on doit pouvoir employer indifféremment l'acétate neutre ou basique, sans divergence de résultats.

Pour le jus de betteraves, l'emploi du sous-acétate est indispensable, l'acétate neutre ne donnant jamais de jus parfaitement clairs.

L'auteur a effectué des essais comparatifs; le jus surtant du moulin est divisé en trois portions — la première additionnée d'une solution à 10 °/₀ acétate basique, la 2ᵉ d'une solution à 10 °/₀ acétate neutre, la 3ᵉ reste telle quelle. On traite cette dernière par l'acétate basique immédiatement avant chaque polarisation.

On obtient comme résultats :

	JUS AVEC SOUS-ACÉTATE		JUS LAISSÉ SANS CLARIFIANT		JUS AVEC ACÉTATE NEUTRE	
	Pol.	Glucose.	Pol.	Glucose.	Pol.	Glucose.
Immédiatement	16.23	3.50	16.23	3.50	16.23	3.5
Après 1 heure	16.23	3 50	16.20	3.50	16.23	3.50
— 3 —	16.18	3.50	16.18	3.50	16.01	3.62
— 6 —	16 20	3.50	16.18	3 55	15.85	3.91
— 24 —	16.17	3.50	16.08	3.55	fermenté	fermenté

Il n'y a donc aucune différence sensible entre l'action des deux acétates. Le jus traité à l'acétate basique était d'ailleurs encore faiblement acide, ce qui empêchait toute précipitation de lévulose à l'état de combinaison plombique.

Lorsque le filtrat est légèrement basique, une trace d'acide acétique rétablit les conditions normales.

Enfin l'acétate neutre donne toujours des liquides plus colorés que le sous-acétate, parce que ce dernier précipite les sels colorés de certains acides formés pendant la fabrication notamment l'acide glucique.

La préparation de l'acétate basique, par l'action de l'ammoniaque sur le sucrate de plomb, ne convient pas pour les analyses de jus de canne, parce que l'acétate d'ammoniaque, lors du dosage du glucose au Fehling, donne naissance à de l'ammoniaque qui dissout une partie de l'oxyde de cuivre précipité. Mais on peut alors remplacer dans la préparation l'ammoniaque par la soude, et procéder de la façon suivante : On dissout 250 grammes acétate neutre dans 825 grammes eau distillée, on y ajoute 30 grammes soude caustique dissoute dans 30 grammes eau. On mélange et complète à un litre.

L'emploi du nitrate de plomb préconisé au lieu de l'acétate, ne peut donner de bons résultats quand on doit pratiquer l'inversion après clarification. Car la présence simultanée d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique provoque une destruction de glucose.

Le noir animal n'a qu'une action très faible, mais en traitant le sirop le plus foncé par l'acide sulfureux, on peut faire la lecture au tube de 20 centimètres, ce qui rend l'erreur moins sensible qu'avec un tube de 10 centimètres. On procède comme il suit : on pèse 26 gr. 48 de sirop ou de mélasse, on dissout dans l'eau, en employant une fiole de 100 c. c. on défèque à l'acétate basique en évitant un excès de sel, et on complète à 100 cc. on polarise au tube de 20 centimètres; 50 c. c. du liquide sont additionnés de 25 c. c. eau, de 5 c. c.; acides chlorhydrique (d = 1,18) et portés 10 minutes dans un bain à 68-70°. On ajoute un cristal de sulfite

de soude, on refroidit, complète à 100, et après filtration pour éliminer le chlorure de plomb, on polarise au tube de 20 centimètres en observant, la température. On a le saccharose par la formule :

$$S = \frac{100\ (P\text{-}p)}{142{,}5\text{-}1/2t.}$$

Comme contrôle de l'action du sulfite de soude, on a analysé par cette méthode divers produits : saccharose pur, sucre brut, mélasses premières et dernières. Les résultats ont été identiques, mais on n'a pu faire la polarisation après inversion, sans addition de sulfite, pour les mélasses dernières.

Dosage en poids des sucres réducteurs.

Par **M. Killing**.

(*Zeits. für angew. Chem.*, 1891, 431.)

La méthode de Mœrcker-Allihn, employée avec des filtres Soxhlet et de l'amiante à longue fibre, donne de très bons résultats, mais l'amiante courte, qu'on trouve seule maintenant, ne permet plus d'avoir des résultats concordants.

L'auteur, en filtrant 60[cc] de Fehling bouillant et étendu de son volume d'eau bouillante sur un filtre Soxhlet, a constaté que ce dernier avait perdu 5 milligr 3 ; une nouvelle filtration identique enleva encore 2 mill 9. D'autre part, en lavant le filtre avec de l'acide nitrique, après chaque opération, l'amiante perdait encore 3 milligr. 2 la première fois, et 7 milligr. 6 la seconde.

Un autre filtre avec de l'amiante longue, ne donna pas de meilleurs résultats : la filtration des 60[cc] de Fehling lui fit perdre 2 milligr., et le lavage à l'acide nitrique 3 milligr. 2.

Le coton de verre qu'on a aussi employé au lieu d'amiante ne se comporte pas mieux. 0 gr. 8 de ce coton perdit :

Filtration du Fehling	4 mg 5
— de 2 c c. AzO^3H......	0 3
2° Filtration de Fehling......	6 2
2° — de AzO^3H	0

Le coton de verre est surtout attaqué par la liqueur de Fehling, et l'amiante par l'acide nitrique.

On ne peut donc employer les filtres Soxhlet avec sécurité qu'après les avoir contrôlés.

La méthode de Scheibler, qui consiste à brûler le filtre, et à calciner le sous-oxyde de cuivre en vase ouvert, de façon à le changer en oxyde noir, donne de bons résultats, mais l'oxydation complète est difficile à obtenir sans emploi d'acide nitrique, et avec ce dernier les pertes de matière sont à craindre.

L'auteur recommande le procédé suivant : le filtre sur lequel on a recueilli Cu^2O étant séché à 100°, on fait tomber autant que possible l'oxyde dans un creuset taré, et on laisse refroidir dans un exsiccateur. On pèse, et en multipliant par 0,888, on a le poids de cuivre correspondant. D'autre part, on incinère le filtre à peu près débarrassé d'oxyde ; l'opération ne dure que 3 ou 4 minutes, si on emploie le chalumeau.

On laisse refroidir et on pèse ; il faut retrancher les cendres du filtre, et le cuivre qu'il avait pu absorber malgré le lavage. L'auteur a déterminé cette correction une fois pour toutes pour un filtre de 4 cent. en papier de Suède, et il a trouvé en moyenne 0 milligr. 9. Le poids de CuO, restant multiplié par 0,7986, donne le cuivre.

On passe du cuivre au glucose par la table d'Allihn.

Il n'y a pas à tenir compte des matières organiques retenues par le Cu^2O ; car, dans une expérience de contrôle où 0 gr 4641 Cu^2O devaient donner 0,4120 Cu, on obtenait par réduction à l'hydrogène dans un creuset de Rose 0,4117.

Comme expérience de comparaison, on a déterminé le poids de cuivre réduit par une même solution en employant divers procédés :

Cube Soxhlet pesé avant — amiante courte	0g.4542Cu.
— pesé après — lavage à AzO^3H amiante courte..	0 4591
— — — amiante longue ...	0 4588
— pesé avant — — ...	0 4548
Avec le procédé Killing(1)................................	0 4568
	0 4558
	0 4572

(1) Les chiffres cités par M. Killing à l'appui de sa méthode n'ont rien de démonstratif, car un écart de 1 millig. 4 n'est pas acceptable. Après la lecture de ce travail, on a un grave sentiment de méfiance pour tous les dosages de glucose effectués soit par la méthode des tubes Soxhlet, soit par la méthode Killing ; les chiffres extrêmes du tableau précédent montrent en effet un écart de 5 milligr. On peut heureusement obtenir des résultats plus certains par une méthode oubliée par M. Killing, et employée dans beaucoup de laboratoires, la calcination du filtre et du Cu^2O dans un creuset de platine ouvert, la réduction par un courant d'hydrogène, et la pesée à l'état de cuivre. Il n'est pas difficile d'obtenir ainsi des nombres concordants à 1/10, ou au plus 2/10 de milligramme ; et pour ma part, je rejette absolument les dosages faits en double et présentant un écart de plus de 0 mill. 5. Cette méthode est tout aussi simple et pas plus longue que le procédé Killing.

P. Petit.

Détermination du sucre existant à l'état de cristaux dans la masse cuite.

Par **M. Sidersky**.

(*Bull. Ass. Chim.*, XII, 174.)

Le rendement d'une masse cuite en sucre 1^er^ jet est toujours plus considérable dans la fabrication du sucre roux, parce que celui-ci retient une certaine quantité d'eau-mère, dont le sucre blanc est débarrassé, d'où une freinte au turbinage pour le blanc ; pour évaluer cette freinte, il faut connaître la quantité de cristaux existant dans la masse cuite.

Deux séries de méthodes ont été proposées : les premières sont basées sur la séparation des cristaux au moyen de lavages avec des clairces appropriées; les secondes s'appuient sur la comparaison de la composition de la masse cuite et du sirop adhérent.

Scheibler a proposé le lavage à l'alcool saturé de sucre, terminé avec une solution spéciale acéto-alcoolique que dissout seulement l'eau mère. On lave enfin les cristaux à l'alcool absolu, on dissout dans l'eau, et on polarise. Ce procédé ne s'applique qu'aux sucres roux, et non aux masses cuites, car au-delà de 5 °/₀ d'eau, on ne peut plus l'employer avec sécurité.

Pellet lave un poids connu de masse cuite contenu dans un vase taré en tôle de cuivre perforée, avec 7 claircès alcooliques, et termine par un lavage à l'éther. On sèche les cristaux à l'étuve à 100°, et par une pesée on a le poids de cristaux. La méthode est très longue.

Karcz utilise pour le lavage la glycérine anhydre qui déplace l'eau-mère ; on filtre à la trompe, et on polarise la glycérine.

Il est très difficile de se procurer couramment de la glycérine anhydre.

Le deuxième groupe de méthodes comprend :

1° *Procédé Schneider.* — Si S et *ns* représentent le sucre et le non sucre °/₀ de matière sèche du sirop, et *NS* le non sucre °/₀ de la masse cuite, la quantité de sucre dissous dans le sirop sera :

$$\frac{S \times NS}{ns}$$

Ce sucre représente la différence entre le sucre total de la masse cuite et le cristallisé que celle-ci contient, soit K ; on a donc simplement :

$$K = S - \frac{S \times NS}{ns}$$

M. Schneider a publié une table pour l'emploi de cette méthode.

Ce procédé convient parfaitement pour les fabriques qui font du sucre roux, mais non pour celles qui produisent du sucre blanc, car, dans ce dernier cas, l'égout de 1^er^ jet est plus riche que l'eau-mère de la masse cuite.

M. Dupont a proposé le procédé suivant qui est, en somme, un essai direct. On pèse 500 grammes masse cuite, on y dose le sucre, et on passe dans une petite turbine à parois recouvertes de flanelle. On recueille l'égout et on y dose le sucre. Soit *S* le sucre de la masse cuite °/₀ et s celui de l'égout aussi °/₀; on a le cristallisé °/₀ par la formule :

$$\text{Cristaux} = 100 \frac{S - s}{100 - s}$$

M. Sidersky a, lui aussi, donné une méthode basée sur la comparaison du taux de cendres dans la masse cuite et dans l'égout, recueilli simplement en déposant la masse cuite légèrement chauffée sur une fine toile métallique.

Soit *C* le taux de cendres de la masse cuite et c celui de l'égout ; la quantité de sirop x adhérent aux cristaux sera donnée par la formule :

$$X = \frac{C \times 100}{c}$$

et les cristaux par $100 - x$.

Relation entre la quantité de matière grasse des graines et la richesse saccharine des betteraves

Par **M. Dœrstling**.

(*Deutsch. Zuck. Ind* XVIII, p. 1566)

Laskowski (*Deutsch Zuckind*, 1892, p. 1618) a émis l'idée que les graines les plus grasses fournissaient les racines les plus riches, et les graines les plus volumineuses les betteraves les plus pauvres.

On a fait une série d'essais pour étudier cette hypothèse.

Matière grasse °/₀	Sucré °/₀ de la betterave	Poids de la racine
16.33	12.2	467 grammes.
16.80	15.4	175 —
17.3	13.4	153 —
16.5	14.2	246 —
13.4	14.9	217 —
12.9	13.5	175 —
11	15.2	168 —

Ce tableau, résumé d'une longue série d'expériences, prouve qu'il n'y a aucune relation entre la quantité des matières grasses des graines, et la richesse en sucre des racines en provenant.

Distribution du sucre dans les différentes parties de la betterave

Par M. Slassky

(*Bull. Assoc. Chim.*, XI, p. 276)

Dans la sélection des betteraves, on emploie généralement pour l'analyse un petit cylindre d'un diamètre de 15 à 20 millimètres découpé au moyen d'une sonde suivant une ligne faisant un angle de 45° avec l'axe de la racine.

Il est important de savoir quelle relation existe entre la richesse du petit cylindre, et la teneur moyenne de la betterave entière.

M. Slassky a coupé une betterave type Vilmorin en dix parties par des sections perpendiculaires à l'axe, et il a déterminé le taux de sucre de chaque partie pour 100. L'expérience a été faite aussi sur une betterave cunéiforme et sur une autre fusiforme (ancien type Simon Legrand).

Parties à partir du collet.	Vilmorin. Poids.	Vilmorin. °/₀ sucre du jus.	Cunéiforme. Poids.	Cunéiforme. Sucre °/₀.	Fusiforme. Poids.	Fusiforme. Sucre °/₀.
1	102	14	80	16,5	82	13,5
2	130	16,4	77	17,5	147	16,2
3	142	16,8	72	17,6	97	17
4	119	17,1	45	18	117	16
5	87	17,1	39	17,6	62	16
6	57	16,1	29	17,1	35	15,8
7	39	16	22	17,1	25	15,8
8	27	15,6	15	15,5	12	15,8
9	19	14,6	9	14.8	7	14,9
10	12	»	5	»	5	»
Total.	734		397	589		

Ce tableau montre que la richesse du jus augmente progressivement, en partant du collet, et atteint son maximum dans les parties 3, 4, 5; la richesse décroît ensuite et atteint son minimum à la pointe de la racine.

Mais le maximum de sucre ne se trouve pas aux mêmes régions pour les racines de différentes formes. Dans la cunéiforme, le maximum se trouve à la partie 4, dans la fusiforme à la partie 3, et dans la Vilmorin entre 4 et 5.

Pour déterminer le rapport entre la richesse du jus du cylindre, et celle du jus de la betterave entière, M. Slassky a dosé directement le sucre dans les deux cas, et il a trouvé pour la forme Vilmorin :

Cylindre.. 16.76 °/₀.
Betterave.. 16.40 °/₀.

Il y a donc toujours un écart, et le taux de sucre du cylindre-échantillon n'est qu'exceptionnellement celui de la racine tout entière.

Au point de vue de la sélection, cette différence n'a aucune importance pratique.

Action des courants électriques sur le jus de betteraves.

Par W. Bersch.

(*Œst. Ung. Zeitsch für Rub. Zuck. Ind. — Deutsche Zuck. Ind.*, 1893, p. 774.)

Behm, Dammeyer et Schollmayer ont fait breveter un procédé d'épuration des jus par l'électricité, consistant à traiter les jus pendant 8 à 9 minutes par un courant de 40-50 amp. et 6 à 8 volts ; en employant des électrodes de zinc, le jus n'exige plus alors que 0,5 à 1 0/0 de chaux, et il est beaucoup moins coloré.

W. Bersch a entrepris des recherches nouvelles sur cette question. Le jus obtenu par pression à 10° saccharimétriques est traversé pendant 10 minutes par un courant de 44-45 amp. et de 6 volts. Les électrodes en zinc présentaient pour 20 litres de jus une surface totale de 1,680 centimètres carrés.

On observe au pôle positif un dégagement abondant d'oxygène et d'acide carbonique, tandis que le pôle négatif montre un dégagement d'hydrogène; il s'y dépose en même temps un fort précipité visqueux, grisâtre, consistant surtout en albuminoïdes. Le jus, acide au début,

possède après le traitement une réaction alcaline due, sans doute, à de l'oxyde de zinc. On a alors on a essayé de traiter les jus par de l'oxyde de zinc et des quantités différentes de chaux, puis saturé jusqu'à une alcalinité de 0.1 0/0.

Le jus primitif ayant comme composition par rapport à 100 parties de sucre :

Cendres	4.82
Non-sucre organique	40.48
Matières azotées	6.58
Albumine	2.00

Les divers procédés ont amené les épurations suivantes en centièmes du jus primitif :

	Cendres.	Non sucre organique.	Matières azotées.	Albumine.
Coagulation de l'albumine à 75°	3.91	13.02	13.20	37.51
Electrisation du jus après coagulation de l'albumine	27.84	6.47	15.40	28.8
Electrisation et coagulation (ensemble)	29 09	18.40	26.56	55.5
Défécation du jus avec 0,5 0/0 oxyde de zinc par rapport au poids de betteraves	»	8.63	11.7	30.5
Défécation du jus précédent avec 0,75 0/0 de CaO	»	49.27	27.36	100
Défécation du jus ayant subi la coagulation par 0,5 pour 100 de CaO	»	8.02	29.8	100
Défécation du jus ayant subi la coagulation avec 1 0/0 de CaO	»	18.05	35.72	100
Défecation du jus électrisé par 0,25 0/0 de CaO	6.01	32.28	32.8	100
Défécation du jus électrisé par 0,5 0/0 de CaO	3,32	34.93	47.7	100
Défécation du jus électrisé par 0,75 0/0 de CaO	12,46	44.5	56.2	100

La coloration du jus électrisé était moindre, et l'on n'y a pas observé d'accroissement de substances réductrices.

En employant des électrodes de platine, les jus sont acides, et les matières réductrices s'y sont formées.

Les jus traités à l'électricité avec des électrodes de zinc deviennent donc alcalins ; ils sont décolorés, leur quotient de pureté s'élève; on peut du reste encore augmenter l'épuration,en chauffant d'abord le jus à 75°, et en le filtrant avant l'électrisation.

La filtration des jus sur liège.

Par **M. Nettwall.**

(*General Versamml. der Ostbohnischen Zuck. Industriellen*, *Zeitschrift für Ind. in Bohmen*, XVIII, p. 21)

Pour les jus dilués,les filtres-presses sont arrivés à un haut degré de perfectionnement, et ont remplacé parfaitement le noir animal ; mais pour les jus concentrés, tous les appareils imaginés jusqu'ici ne donnaient une limpidité parfaite qu'avec un très faible débit, et cela aussi bien avec le coton qu'avec la cellulose. Quant au sable, il nécessite des nettoyages ennuyeux et compliqués ; un filtre à sable est un véritable contresens.

Wagner de Sehnde (Hanovre), a imaginé le filtre à liège pour les jus concentrés et tous les liquides troubles. On emploie le liège râpé, et on peut utiliser parfaitement pour l'installation les anciens filtres à noir, à condition de mettre en haut et en bas un tamis assez fin pour retenir le liège. La filtration a lieu de bas en haut, et la pression à la partie supérieure ne doit pas dépasser 2 mètres Le filtre doit être d'autant plus haut que l'on veut une limpidité plus complète, et la section de l'appareil est réglée par le débit exigé.

L'action du liège est parfaite, à condition que la colonne ait une hauteur suffisante, et à condition d'employer les liquides chauds, lorsqu'ils sont à grande densité. On peut ainsi clarifier complètement les jus concentrés, les mélasses avant osmose, et les eaux résiduelles.

Un filtre à liège peut durer 20 à 28 jours, à condition de le laver de temps en temps à l'eau chaude ; au bout de 20 à 28 jours,on fait un lavage plus abondant, on vide, et on sèche le liège, qui peut ensuite servir de nouveau.

Un filtre de 5 mètres de hauteur contenant 300 kilogrammes de liège environ suffit à filtrer le jus de 15 à 1800 quintaux de betteraves par jour, et la dépense ne dépasse pas 100 francs par 50,000 quintaux de betteraves.

Relation entre la grosseur des graines et la qualité des racines de la betterave.

(*Deutsch Zuck. Ind*, XVIII, p. 1693)

L'auteur rappelle un travail important de E. von Proskowetz sur cette question, et cela à propos de l'article précédent.

Proskowetz a opéré sur les graines d'un seul et même porte-graines, et les a divisées en trois catégories suivant la grosseur des pelotes :

1000	grosses	pesaient	47 g.	97
1000	moyennes	—	25	58
1000	petites	—	19	94

On a semé toutes les graines en lignes écartées de 32.5, l'intervalle entre deux racines étant de 16 centimètres. Les chiffres moyens déduits des essais peuvent être résumés dans le tableau suivant :

	Poids des pelotes par 1000	Poids de la récolte	Poids moyen d'une betterave	Sucre °/°	Quotient de pureté.
Petites....	19.94	11.51	242	13.12	83.4
Moyennes.	25.58	11.06	249	13.54	83.98
Grosses...	47.97	11.71	266	13.60	84.07

Il en résulte que les semences les plus lourdes et les plus grosses donnent des betteraves plus riches et à quotient de pureté plus élevé.

Cette extension est légitime, car les expériences de Laskowski montrent que les pelotes les plus lourdes contiennent aussi les graines les plus pesantes.

Le poids de 1,000 pelotes variant de 42 g. 9 à 13 g. 2
Celui de 1,000 grains a varié de 3 g. 89 à 2 g. 45

Procédé de raffinage du Sucre.

Par **M. F. Soxhlet** (Munich).

(J. *für Rub. Zuck. Ind*, XXXI, p. 131.)

Dans les procédés actuellement en usage pour le raffinage, le sucre affiné est dissous à l'ébullition, la solution rendue alcaline par un lait de chaux, est traitée, s'il est nécessaire, par les clarifiants, filtrée sur du noir animal, et enfin évaporée dans le vide. Depuis le début de la dissolution jusqu'à l'entrée dans l'appareil à vide, la solution sucrée reste en moyenne 16 heures (minimum 12, maximum 20) à des températures qui s'élèvent d'abord à 102-103°, et descendent ensuite à 80° progressivement, quelquefois jusqu'à 70°.

En solution alcaline à ces températures, les sirops se colorent en brun ; il se forme des produits gommeux, ce qui occasionne des pertes de sucre, et diminue le rendement en raffiné; en effet, ces produits adhèrent aux cristaux, et on ne peut les éliminer qu'en augmentant la quantité de clairce.

Après ce traitement à haute température avec une alcalinité assez élevée, et en libre contact avec l'air, vient la cuisson dans le vide pendant 2 à 2 heures et demie à des températures comprises entre 72 et 85° avec une très faible alcalinité et un contact très réduit avec l'air. Il est donc certain que la majeure partie des produits de décomposition se forme pendant le chauffage à la pression ordinaire. La production de matières brunes pendant ce chauffage nécessite l'emploi d'une grande quantité de noir animal.

Le procédé présent de Soxhlet a pour but : 1° de réduire la production de matières brunes au minimum, en diminuant la durée d'ébullition ; 2° de réduire la quantité de noir animal nécessaire à la filtration.

Le procédé est le suivant :

1° Le sucre à raffiner est dissous à l'aide d'un agitateur dans l'eau froide. Cette dissolution, pesant 60 à 63° Brix, et presque saturée possède une réaction nettement alcaline, et est soumise à une filtration purement mécanique, sans addition de chaux ni de clarifiants. Lorsqu'on opère sur des sucres acides, on ajoute la quantité de chaux strictement nécessaire pour donner une très légère alcalinité;

2° Le sirop filtré est maintenu froid jusqu'à son entrée dans l'appareil à vide, et il est aussi soutiré froid.

Au point de vue de la filtration, on peut faire les remarques suivantes. Comme un sirop de sucre froid filtre beaucoup plus lentement que s'il est chaud, il faut employer pour la filtration à froid une surface au moins cinq fois plus grande que pour les sirops chauds

Les filtres ordinaires donnent des sirops encore un peu opalescents et presque débarrassés de matières en suspension, mais pour les produits tout à fait incolores il faut avoir des sirops absolument brillants. Ceci est encore avantageux, en ce sens que de tels sirops sont stériles, et peuvent avec une concentration de 60° Brix, et rester 8 jours au dessous de 30° sans éprouver d'inversion.

Perte de saccharose dans les cannes coupées.

Par **MM. Went et Prinsen-Geerligs.**

(*Sugar Cane*, 1894, 482.)

Ce phénomène est connu ; les auteurs se sont proposés de déterminer la marche de l'inversion du sucre dans les cannes coupées. Ils ont profité de ces essais pour rechercher la localisation du saccharose et du glucose dans la canne ; pour cela, on fait une coupe qu'on trempe dans du sulfate de cuivre, on lave à l'eau, et on immerge deux secondes dans de la potasse bouillante. Les régions à saccharose se colorent en bleu violet, celles qui contiennent du glucose en rouge orange ; on examine la coupe au microscope.

Un lot de cannes a été coupé en même temps, et sur une partie passée de suite au moulin, on a déterminé le saccharose et le glucose ; une autre portion A a été couchée sur la terre, au soleil, la dernière, B, recouverte d'une bâche constamment arrosée d'eau. Après 1, 2, 3 et 5 jours, on prend des échantillons, on examine la canne au microscope, et on analyse le jus.

Immédiatement après la coupe, les cellules du parenchyme contiennent seulement des traces de glucose ; celui-ci s'accroît d'une façon continue dans A, mais ne varie guère dans B. L'accumulation de glucose en A commence par les cellules périphériques, et gagne le centre vers le 5e jour, tandis qu'à ce même moment, le glucose commence seulement à apparaître à la périphérie de B. L'analyse du jus donne :

	1er JOUR		2e JOUR		3e JOUR		4e JOUR		5e JOUR	
	1	2	A	B	A	B	A	B	A	B
Saccharose	20.7	21.8	21.4	21	21	21	20.4	20	19.8	20
Glucose	0.13	0.12	0.24	0.22	0.69	0.35	1.83	0.38	2.21	0.68
Impureté.......	93.7	92	94.6	93.3	92.8	93.1	86.6	84.8	84.8	92.2

L'inversion serait donc provoquée par la dessiccation de la canne coupée, les cellules desséchées périssant.

Pour vérifier cette hypothèse, on a fait un 2e essai ; pour l'examen microscopique, on employait la méthode de Vries, c'est-à-dire l'immersion de la coupe dans une solution de salpêtre à 7.5 % colorée par l'éosine.

Les cellules vivantes restent incolores, celles qui sont mortes prennent au contraire une coloration rouge.

On conserve les cannes en deux lots, l'un au soleil A, l'autre sous une toile maintenue mouillée pendant six jours. On trouve encore beaucoup de glucose en A, et l'examen microscopique y montre un grand nombre de cellules colorées, c'est-à-dire mortes ; au contraire, toutes les cellules de B sont restées vivantes, et le glucose n'a pas augmenté.

La composition du jus était :

	Saccharose	Glucose.	Impureté.
Au début	20 32	0.58	93 2
25 jours { humides .	20.17	0.68	92 9
25 jours { sèches....	12.21	11.20	52.6

Dans un 3e essai, fait de la même façon, mais suivi 25 jours, le jus donnait :

	Saccharose.	Glucose.	Impureté
Au début	19.7	0.46	93
Cannes humides.. ..	19 12	0 42	91.9
— desséchées...	18.14	2.45	82.1

Culture de la canne à la Réunion.

(*Sugar Canne*, 1894, p. 76.)

La superficie cultivée en cannes est d'environ 50,000 acres : le sol est de nature volcanique, et devient très compact après les pluies ; l'élément principal est le silicate d'alumine, avec très peu de chaux et de potasse. En mettant la terre en suspension dans l'eau, il se dépose du sable, et la portion restée en suspension est très riche en fer.

L'analyse a révélé, par chaque kilogr., les chiffres ci-après :

Chaux........	1 gr.
Acide phosphorique.......	0 1
Potasse.......	0.5
Azote.........	1.2 à l'état organique.

La diffusion n'a été essayée que dans une usine, et bientôt abandonnée. Le procédé ancien existe partout.

Le système de culture le plus habituel est une rotation de 8 ans, suivant l'un ou l'autre des tableaux suivants :

Canne..	2 ans	2 ans	régions sèches.
1er rejet.	1	2	
2e —	1	2	
Maïs...	2	1	
Pois....	2	1	
	8	8	

La culture intensive n'est guère possible à cause de la difficulté du transport de fortes doses d'engrais.

Les principales espèces cultivées sont : Port-Mackay, Louzier, Guingamp, Batavia.

La richesse de la canne en sucre varie naturellement suivant l'espèce et la région.

La densité du jus est comprise entre 1,075 et 1,090, atteignant parfois 1,095 à 4° centigr. En saison moyenne 100 kilogr de canne fournissent 14 k. 5 saccharose, 0 k, 75 glucose et 0 k. 35 cendres.

Le fumier est donné à raison de 8 à 30 tonnes par hectare, et à cause de la difficulté des transports, on tend à l'emploi des engrais chimiques dans les grandes plantations.

Le Crédit foncier colonial utilise le dosage suivant à l'hectare :

Azote....................	60 kil.
Acide phosphorique	90
Potasse..................	45

qui fournit 16,600 kilogr. de sucre extractible par hectare. Ce chiffre s'obtient en retranchant du poids de sucre de la canne, deux fois le poids de glucose et quatre fois le poids des cendres.

C'est l'azote organique qui fournit les moins bons résultats, tandis que les sels ammoniacaux et le nitrate sont presque équivalents.

On utilise surtout comme engrais chimiques : nitrate de soude sulfate d'ammoniaque, superphosphate d'os et minéral, chlorure de potassium. Une des compositions les plus employées est :

Nitrate du Chili...............	430 kil.
Superphosphate à 15 °/o soluble	500
Chlorure de hotassium.......	45

Le guano est aussi employé à dose de 750 kilogr. à l'hectare.

Comme récolte, on obtient les chiffres suivants à l'hectare ;

Cannes jeunes....	63000 à 75000 kil.
1er rejet..........	37000 à 45000
2e —	24000 à 32000

Sous réserve des variations dues à la nature du sol, l'engrais et la saison.

L'Acide citrique dans le jus de canne.

Par **M. Shorey.**

(S gar Cane, 1894. 67.)

Prinsen Geerligs, dans son Etude sur les substances productrices de mélasse, a constaté l'absence d'acide citrique dans les jus : l'auteur a constaté dans un triple effet des dépôts formés presque exclusivement de citrate de chaux, et en les traitant par l'acide sulfurique, il a pu obtenir l'acide citrique cristallisé.

Le citrate de chaux a été constaté aussi dans les sucres n° 2 à la dose de 3 et 4 °/o; il se dépose sous forme de poudre fine en dissolvant le sucre dans l'eau.

La présence de l'acide citrique s'explique par ce fait, que dans l'usine en question, (Kohala, îles Hawaï), la sécheresse avait forcé à couper les cannes deux mois plus tôt que d'habitude.

Le traitement le plus convenable pour ces jus riches en acide citrique consiste à chauler à très faible alcalinité jusqu'à coloration rose à la phénolphtaléine.

L'acide citrique a été trouvé aussi dans les dépôts de triple effet d'une sucrerie de Sorgho.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 29 Octobre 1894.--Vérifications expérimentales de la théorie des déversoirs à nappe noyée en dessous ou adhérentes, vérifications relatives aux pressions. Note de M. G. Boussinesq.

— Sur l'existence, dans les végétaux, de principes dédoublables avec production d'acide carbonique ; par M. Berthelot et G. André.

Les auteurs de la présente note ont déjà montré que les feuilles de diverses plantes, chauffées entre 100° et 110° dans un courant d'hydrogène, dégagent une certaine proportion d'acide carbonique s'élevant jusqu'à 73 centièmes ; en présence de l'air, on obtient des doses d'acide carbonique qui s'élèvent jusqu'au double de celle dégagée en l'absence de l'oxygène. Le but des nouvelles recherches qu'ils ont entreprises était de démontrer la formation purement chimique de l'acide carbonique, par suite du dédoublement de certains principes immédiats. Elles ont été executées sur les feuilles de végétaux, celles du lierre notamment, séchées à l'étuve à 110°, puis réduites en poudre fine, et et chauffées au bain d'huile à 12° ou 130° avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 12 pour cent environ d'acide, et en presence d'une atmosphère d'hydrogène ; le liquide qui distillait etait renouvelé au fur et à mesure de la distillation. Il se dégage de l'acide carbonique d'une façon continue ; celui-ci n'apparaît qu'au bout de quelque temps ; il se produit peu à peu, pendant un certain nombre d'heures, pour diminuer ensuite, sans s'arrêter complètement La dose totale recueillie dépassait 3 centièmes du poids de la matiere mise en expérience. On peut se rendre compte de cette production d'acide carbonique, soit en admettant l'existence de composés analogues aux éthers carboniques des hydrates de carbone; soit, et plutôt, par la constitution acétonique de certain de ces hydrates, et des corps tels que l'acide lévulique, engendrés par leur transformation. La production de l'acide carbonique est d'ailleurs simultanée avec celle de ces acides humiques, déloppés sous l'influence des acides étendus La formation de ces produits a conduit à opérer sur des produits immédiats uniques et définis. Du sucre de canne chauffé, dans les mêmes conditions, avec de l'acide chlorhydrique à 12 centièmes a fourni également de l'acide carbonique d'une façon lente et progressive, en même temps que du furfurol et de l'acide humique. Cette observation démontre que les corps peuvent se produire avec les sucres à 12 atomes de carbone et leurs dérivés.

— Des mouvements que certains animaux exécutent pour retomber sur leurs pieds, lorsqu'ils sont précipités d'un lieu élevé. Note de M. Marey.

Dans cette Note, il s'agit du chat dont on a photographié les mouvements pendant une chute. On voit que l'animal d'abord courbé, de façon que son dos soit fortement convexe et dirigé en bas, redresse sa colonne vertébrale et la courbe en sens inverse ; en même temps une torsion se produit suivant l'axe vertébral, et le couple résultant de l'action musculaire tend à faire tourner la partie antérieure et la partie postérieure du corps en sens contraire l'une de l'autre. Mais la rotation de ces deux moitiés du corps est fort inégale. Elle porte presque exclusivement sur l'avant main : puis, quand celui-ci a tourné de 100° environ c'est l'arrière-main qui tourne. C'est sur l'inertie de sa propre masse que l'animal prend des appuis successifs pour se retourner.

Si le principe des aires, représenté par l'équation :

$$\Sigma mr^2 d\theta = 0$$

était appliqué aux magnifiques chats bien connus de la rue de Buci, supposés en repos au moment de la chute il ne s'en suivrait pas que $\Sigma d\theta = 0$, c'est-à dire qu'ils ne puissent se retourner sur eux-mêmes. Il leur suffirait de déplacer leur centre de gravité pour effectuer leur pirouette proverbiale.

Cela rappelle les calculs du géomètre Poisson prouvant que le pendule de Foucault devait avoir son plan d'oscillation immobile, jusqu'à ce que l'expérience démontrât le contraire, conformément aux idées du savant physicien.

— Notes relatives à la communication de M. Marey, par M. Guyou.

L'auteur donne une explication conforme aux principes de la mécanique, des différents mouvements qu'exécutent les chats dans leur chute.

— Observations sur le principe des aires, par M. Maurice Lévy.

Ce sont des observations relatives à l'explication mécanique donnée par M. Guyou, des mouvements qui ont fait l'objet des recherches ci-dessus, exécutées par M. Marey et expliquées par M. Guyou.

— Réduction de l'équation de continuité en hydraulique à la forme

$$\frac{d\rho}{dt} + v.\frac{d\rho}{ds} + \rho\frac{dv.}{ds} - 2\rho v.\frac{\delta'\alpha}{ds''}$$

Mémoire de M. E. Touche.

— M. Fr. Crôtte et Ghirelli adressent un Mémoire « sur l'aldéhyde formique appliqué à la guérison de la tuberculose et de la phtisie pulmonaire.

— M F. Becie adresse une note, écrite en allemand, sur l'éclairage de la mer.

— M. F. Becie adresse une note, écrite en allemand, sur la destruction des carnassiers.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimees de la Correspondance, le premier volume d'un ouvrage de M Hinrichs « sur la mécanique des atomes. »

— La Société nationale d'Horticulture de France informe l'Académie qu'elle organise une exposition internationale des produits de l'Horticulture et des industries qui s'y rattachent, du 22 au 28 mai 1895.

— Sur les problèmes de Dynamique dont les équations différentielles admettent un groupe continu. Note de M. Stoeckel.

— Sur la différenciation des séries trigonométriques. Note de M. Matyas-Lerch.

— Sur la constitution de l'arc électique. Note de M. Thomas.

La production de franges d'interférences avec la lumière de l'arc montre qu'une région voisine du pôle négatif est sensiblement monochromatique. En éclairant simultanément une moitié du champ avec l'arc, et l'autre avec une flamme chargée de sodium, on reconnaît que les deux séries de franges se raccordent exactement. Le phénomène est donc dû à l'éclat de la vapeur de sodium au voisinage du pôle negatif relativement aux autres gaz présents. On reconnaît en outre que c'est à partir du pôle négatif que la vapeur se répand dans la flamme extérieure. Il y avait lieu de supposer que cette accumulation au pôle négatif n'est pas particulière au sodium mais, pour les autres corps, la question ne pouvait être traitée qu'avec le spectrocope. Or, les modifications éprouvées par les raies métalliques dans les diverses régions de l'arc seraient, d'après M. Lockyer, des plus irrégulières, un corps montrant en même temps certaines lignes près du pôle positif, d'autres près du pôle négatif, d'autres au milieu seulement. Il résulte de la présente communication, que l'arc voltaïque formé avec une longueur moyenne entre deux charbons contenant des sels métalliques, est constitué par un noyau et une enveloppe ; dans le noyau se trouvent les corps qui émettent les spectres de bandes, carbures ou vapeur de carbone et cyanogène ; dans l'enveloppe circulent du charbon positif ou négatif, les vapeurs métalliques provenant des sels dissocies ; les molécules métalliques, après ce transport pour ainsi dire électrolytique sur le pôle négatif, se combinent à l'oxygène de l'air, et s'echappent dans la flamme.

— Relation entre les tensions maxima de vapeur de l'eau de la glace et d'une solution saline au point de congélation de cette solution. Note de M. A. Ponsot.

A la température de congélation d une dissolution, lorsque celle-ci ne supporte d'autre pression que celle de sa vapeur, il y a égalité entre cette pression et la tension maximum de vapeur de la glace. Il suffit donc de trouver une relation entre les tensions maxima de vapeur de l'eau et de la glace à une même température. Cette relation est exprimée par l'égalité suivante :

$$RT\,log\,\frac{F}{8} = t\,\left(\frac{lo}{To}(To\text{-}T) - (Ca - Cg)\,T\,\left(\frac{To - T}{T} - log\,\frac{To}{T}\right)\right.$$

dans laquelle RT et E ont la signification connue, F désigne la préssion de la vapeur d'eau, f celle de la vapeur de la glace, l_0 la variation de l'énergie interne, Ce MCg les chaleurs latentes de volatilisation de l'eau et de la glace, RT$log\,\frac{F}{f}$ est le travail osmotique d'une dissolution à son point de congélation ou encore sa hautenr osmotique.

— Sur les produits gazeux qui se dégagent du charbon de bois, lorsqu'il est soumis à une haute température à l'abri du contact de l'air. Note de M. Dosmond.

L'auteur a cherché à préparer d'une manière industrielle, et par conséquent économique, de l'oxyde de carbone. Or, il a reconnu que la réaction connue $CO^2 + C = 2\,CO$ n'est pas aussi simple que l'indique l'opération précédente. Il se forme d'autres composés gazeux dans les proportions suivantes :

Acide carbonique.	9,14
Oxygène	0,26
Oxyde de Carbone.	18 08
Hydrogène	49,11
Gaz des marais.	16,04
Azote.	7.37
	100,00

(Il n'y a là rien d'étonnant, en admettant que le charbon dont s'est servi l'auteur ait été préparé entre 400° et 1·00°. Ce charbon contient environ 82 °/₀ de carbone, 23 d'hydrogène et 14,1 d'oxygène et d'azote; tous ces éléments interviennent dans la réaction et la compliquent. Cependant il n'est pas moins vrai qu'avec du carbone pur exempt d'hydrogène et d'oxygène, la réaction ci-dessus $C\,O^2 + C = 2\,CO$ doit se passer conformément à l'équation donnée. Du reste, il y a encore un autre fait, c'est que la composition du charbon varie avec les essences employées).

— Sur les températures de transformation des fers et aciers. Note de M. G. Charpy.

Lorsqu'on laisse refroidir des échantillons de fer et d'acier fondu, il se produit, à certaines températures, des dégagements de chaleur pendant le refroidissement. Ces dégagements caracteristiques correspondent à des transformations subies par le corp en expérience. M Osmont a désigné ces points par les lettres a_1 a_2 et a_3. Les recherches expérimenta'es faites sur ce sujet, par M. Charpy, l'ont conduit aux conclusions suivantes : Le point a_1 (690°-700°) correspond à la transformation du carbone caractérisée par l'essai Eggertz, transformation qui augmente notablement la dureté de l'acier ; le point a_2 (740°) correspond à la transformation du fer caracterisée par le palier rectiligne de la courbe de traction ; cette transformation modifie légèrement les propriétés magnétiques ou mécaniques ; le point a_3 (860°) corespond à une deuxième transformation du fer qui, jusqu'ici, semble influer surtout sur les propriétés magnétiques.

— Sur la Kermesite. Note de M. Baubigny.

Il résulte de cette note que la kermesite naturelle est bien un oxysulfure, celui indiqué par Sb^2OS^2, et l'assimilation que M. Wagner en a faite avec le vermillon d'antimoine est erronée. Jusqu'à ce jour, les oxysulfures d'antimoine n'ont pu être préparés par voie sèche ; on peut même les obtenir cristallisés comme des composés à proportions définies, mais, dans aucun cas, par voie humide, d'une manière positive.

— Superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule active. Note de MM. Ph.-A. Guye et Gautier.

Cette note a pour but de déterminer expérimentalement les actions qu'on peut attribuer aux divers carbones asymétriques dans une même molécule active, et de rechercher, si possible, la loi suivant laquelle ces actions se superposent. Cette recherche a une importance capitale, au point de vue de l'application, aux corps à plusieurs atomes de carbone symétriques, et des règles qui se déduisent de la formule du produit d'asymétrie pour les corps à un seul carbone asymétrique. Cette question peut être ramenée à deux principes fondamentaux.

Premier principe. — Principe de l'indépendance des effets optiques des carbones asymétriques, qui peut s'exprimer ainsi : « *Dans une molécule contenant plusieurs carbones asymétriques, chacun d'eux agit comme si tout le reste de la molécule était inactif.* »

Deuxième principe. — Principe de la superposition algébrique des effets optiques des carbones asymétriques, ainsi énoncé: « *Les effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule s'ajoutent algébriquement.*

Une des conséquences de ces deux principes est que le pouvoir rotatoire d'un corps à plusieurs atomes de carbone asymétrique, s'obtient *à priori* en évaluant l'effet optique de chaque carbone asymétrique, comme si tout le reste de la molécule était inactif, et en faisant ensuite la somme algébrique de ces divers effets.

Pour établir ces propositions, les recherches ont porté sur le cas le plus simple d'un corps à deux carbones asymétriques identiques; l'exemple choisi était l'oxyde d'amyle actif

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right>CH - CH^2 - O - CH^2 - CH\left<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

D'après le premier principe, chacun de ces carbones doit produire un effet optique égal à celui d'un oxyde d'amyle dont un seul radical amyle serait actif; l'on a proposé l'oxyde d'amyle répondant à la formule

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right>CH - CH^2 - O - CH^2 - CH^2 - CH\left<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

avec un seul carbone asymétrique. Cet éther a été obtenu par réaction du bromure d'amyle sur l'amylate de soude dérivé de l'alcool

$$CH^2OH - CH^2 - CH\left<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

probablement débarrassé de l'alcool actif qui l'accompagne. Cet oxyde d'amyle tournait de $\alpha_D =$ $+ 0°27$ pour $L = 0,50$. Tel doit être à peu près l'effet optique d'un seul des deux carbones asimétriques de l'éther correspondant à la première formule.

Pour vérifier le fait sur ce dernier, il suffit de masquer l'effet optique d'un de ces carbones; pour cela, on fait réagir du bromure d'amyle actif sur de l'amylate de sodium racemisé. Bien qu'on isole dans ces conditions un mélange d'oxyde actif et d'oxyde inactif non dédoublable, ce mélange doit se conduire au polarimètre comme si l'on avait annulé l'effet optique d'un seul des deux carbones asymétriques. On a trouvé pour un éther ainsi préparé : $\alpha_D = 0°,25$ pour $L = 0.50$.

Or, un oxyde d'amyle à deux carbones asymétriques devra donner une dérivation double, soit 0°54 pour $L = 0,50$ ou 0,50 pour $L = 0,50$ en valeur réelle, en effet l'expérience a donné le nombre suivant : $\alpha_D = 0°,49$ pour $L = 0,50$.

— Sur les hydrocarbures saturés à radicaux amyliques actifs, par Mlle Ida Welt.

Il résulte de cette note que le pouvoir rotatoire des hydrocarbures amyliques étudiés est peu altéré par une élévation de température ; il tend cependant à diminuer; 2° Tous les carbures étudiés sont dextrogyres ; 3° Les pouvoirs rotatoires des hydrocarbures à un seul carbone asymétrique passent par un maximum ; c'est le pentylamyle qui répond à ce maximum ; 5° Le diamyle a un pouvoir rotatoire double des termes qui le précèdent, conformément aux idées de MM. Guye et Gautier.

— Sur le dosage de l'alcool dans les huiles essentielles. Note de MM. Fabr. Garrigou et Surre.

Cette note démontre que la méthode officielle de dosage de l'alcool dans les huiles essentielles, etc., est insuffisante. En effet, les auteurs ont reconnu qu'il fallait au moins huit séries de quatre lavages à l'eau salée pour arriver à enlever tout l'alcool ou mélange ; dans ces conditions, le procédé est long, mais précis.

— De l'existence de cellules en panier dans l'acinus et les conduits excréteurs de la glande mammaire. Note de M. Lacroix.

— Observations relatives à une note de MM. Prilleux et Delacroix, sur la gommose bacillaire des vignes. Note de M. Daille.

— Culture d'un champignon lignicole. Note de MM. Costantin et Matruchot.

— Sur la maladie du rouge dans les pépinières et les plantations de Paris. Note de M. L. Mangin.

Cette maladie causée par un champignon le *Nectria cinnabarina* est caractérisée par de petits mamelons rouges qui apparaissent à travers les déchirures de l'écorce dans les arbres attaqués. Pour combattre cette maladie, l'auteur propose d'enduire les plaies des arbres, car ce serait par des blessures que le champignon pénétrerait dans le bois, avec du goudron, de l'huile de lin cuite, mélangée d'oxyde de zinc et de noir de fumée ; ou bien on peut utiliser les antiseptiques tels que tannin en solution à 5 °/₀, et le naphtolate de soude.

— Sur les rapports du basalte et du phonolite d'Araubre (Haute-Loire). Note de M. F. Gonnard.

— Sur la géologie du Congo français. Note de M. Barrat.

Les terrains du Congo peuvent être divisés : 1° en précambrien et silurien, auxquels peuvent être attribués tous les terrains métamorphiques et la formation de schistes ampéliteux de phtanites et de dolomies, analogues aux roches de Bretagne, et en partie atteintes par le métamorphisme ; 2° le dévonien et le carbonifère inférieur qui formeraient les parties calcareo-schisteuses du Congo et de Kouilou, et comme équivalent, dans l'Ogooué, les schistes argileux et les arkoses à ciment calcaire ; 3° les grès rouges et blancs qui comprendraient peut-être le houillier, tout le permo-trias et même l'infra-lias ; 4° les terrains fossilifères allant du crétacé au moderne, et s'étalant le long du rivage au pied du plateau africain.

— Sur plusieurs grottes quaternaires de la Dordogne, et sur quelques monuments mégalithiques de l'Orne et de la Manche. Note de M. E. Rivière.

— M. Mesny à propos de la note récente de M. Marey, rappelle les mouvements des gymnasiarques pendant la chute verticale.

Séance du 5 novembre. — Sur un appareil servant à mettre en évidence certaines conséquences du théorème des aires. Note de M. Marcel Desprez.

— Sur le théorème des aires. Note de M. Appel.

— Sur la théorie de l'écoulement par un déversoir à nappe déprimée ou noyée en dessous, dans le cas où une armature horizontale rend la contraction inferieure maximun, par M. J. Boussinesq.

— Sur la vaporisation du carbone. Note de M. Moissan.

Ayant soumis à l'action d'un courant de 1200 ampères et 80 volts du charbon placé dans un creuset fermé avec un couvercle entrant profondément à frottement doux, l'auteur a constaté la formation de graphite. Cette même formation s'est produite avec les électrodes en charbon du four électrique qui ont servi à ces expériences ; c'est-à-dire que les extrémités de ces charbons sont transformées en graphite. De plus, dans aucune des expériences, on n'a constaté des traces de carbone fondu. Il en résulterait que le carbone passerait de l'état solide à l'état gazeux sans fusion, et que quelle que soit la façon dont on recueille la vapeur formée, soit qu'on la recueille par distillation, soit qu'on la reçoive sur une plaque chaude ou froide, on obtient toujours du graphite. Cependant l'auteur pense que le carbone peut être amené à l'état liquide mais ce phénomène ne se produirait que sous l'action de fortes pressions (?). A ce sujet il cite ce fait, que dans son procédé de préparation du diamant il a obtenu certains diamants ayant l'apparence d'une goutte allongée telle qu'on en rencontre parfois dans la natnre ce qui suppose une fusion.

Ces résultats confirment pleinement les recherches antérieures de MM. Girard et Street, et pour lesquelles ils ont pris deux brevets à la date du 25 mai 1893, et du 29 Juin de la même année. (Voir *Moniteur Scientifique*, mars 1894, p. 45 des Brevets : « Objet du brevet : Procédé consistant à transformer en graphite du carbone ordinaire, plus spécialement du noir de fumée, du coke des cornues, en le soumettant à une température plus élevée au moyen d'un arc électrique. »

— Nouvelles observations sur les menhirs des bois de Meudon. Note de M. Berthelot.

— Note de M. Maurice Lévy, accompagnant la présentation de son « Etude des moyens mécaniques et électriques de traction des bateaux.»

— M. Bouquet de la Grye présente à l'Académie, au nom du Bureau des Longitudes, le volume de la *Connaissance des temps pour* 1897.

— M. Isidore Jary soumet au jugement de l'Académie un système de signaux sonores à intervalles convenus, destinés à faire connaître la direction de la route des navires en mer, et à prévenir les collisions en temps de brume.

— Observations de la nouvelle comète BE, faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest), par M. G. Bigourdan.

— Les neiges polaires de mars. Note de M. Flammarion.

Cette note a pour but de présenter à l'Académie des photographies montrant la dimension des neiges australes de Mars.

— Relation entre les tensions de vapeur d'un corps à l'état solide et à l'état liquide. Influence de la pression sur la température de fusion. Note de M. Ponsot.

— Influence de la forme sur la sensibilité lumineuse et aberration de l'œil. Note de M. Ch. Henry.

— Recherches sur les azotates mercuriques. Note de M. R. Varet.

L'auteur a étudié les chaleurs de dissolution et de formation des azotates mercuriques.

L'azotate mercurique $Hg\,(AzO^3)^2\frac{1}{2}H^2O$ a une chaleur de dissolution $-\,0^{cal}\,71$ pour $4AzO^3H$ (1 mol = 1 lit) + $Hg\,(AzO^3)^2\frac{1}{2}H^2O^{sol}$ et $-1,^{cal}42$ pour $4AzO^3H$ (1 mol = 1 lit) + $2Hg\,(AzO^3)^2\frac{1}{2}H^2O^{sol}$.

La chaleur de formation de ce sel a été trouvée égale à $+\,7,^{cal}36$ en moyenne.

L'azotate tribasique $3HgOAz^2O^5H^2O$ a donné les nombres suivants :

Chaleur de dissolution :

$Az^2O^53HgO\,H^2O^{sol}$ de $+20\,AzO^3H$ étendu dégage $+\,3^{cal}\,8$.

Chaleur de formation.

$3\,HgO$ ppté $+\,2\,AzO^3H = 3\,HgO.\,Az^2O^5.\,H^2O$ liq dégage vers 15° $+\,15^{cal},45$.

Action de l'eau sur l'azotate neutre.

$$Hg(AzO^3)^2, \frac{1}{2} H^2O^{sol} + 10^{lit} H^2O = \frac{13}{16} HgOAz^2O^5 \text{ diss} + \frac{2}{16} AzO^3 4 \text{ diss.} + \frac{13}{16}(3\, HgOAz^2O^5 H^2O)$$

soluble (1cal,2.)

Le calcul indique : 0cal 99.

— Sur les acides campholéniques et les campholénamides. Note de M. A. Béhal.

L'acide campholénique $C^{10}H^{16}O^2$ a été obtenu, soit par la saponification du nitrile campholénique, soit par l'action de l'amalgame de sodium en solution alcoolique, sur le camphre. Ces deux acides ainsi obtenus seraient identiques. Ils seraient constitués par un liquide épais incolore bouillant, 254°-255° et même 265°, et donneraient une amide fusible à 124°-127°. Thiel a de plus trouvé que l'acide préparé au moyen du nitrile campholenique de Nœgeli se décomposait en acide carbonique et campholène bouillant à 129°-130°5.

M. Béhal a repris l'étude de l'acide campholénique. Il a préparé le nitrile campholénique en partant de la camphoroxime que l'on déshydrate par le chlorure d'acétyle Le nitrile ainsi obtenu a une odeur mixte de violette et de camphre, il bout mal ; après quatre rectifications au tube Lebel et Henninger, il passe vers 220°. Ce corps a été hydraté, pour le transformer en amide par une ébullition de vingt minutes avec la potasse alcoolique L'amide ainsi obtenue apres cristallisation dans l'eau bouillante, est en aiguilles soyeuses, fondant à 83°. Cette amide est assez longue à saponifier par la potasse alcoolique, mais lorsque la saponification est achevée, on traite par l'ether pour enlever la partie non soponifiée, on acidule ensuite par HCl, puis on traite de nouveau à l'éther. La liqueur ethérée lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium est distillée, l'acide est recueilli par cristallisation. Il fond à 50° il est incolore, bout sous pression réduite à 185°, pur, il distille sans altération notable à 247°-248°. Mais une trace d'alcali provoque un dégagement régulier de CO^2 et de campholène. La décomposition est integrale. L'acide campholénique presente tous les caractères d'un acide organique. Il possède de plus une fonction carbure-éthylénique : traité par l'acide iodhydrique, il donne, en solution dans l'éther de pétrole, naissance à un acide cristallisé, fusible à 66°, se dissociant par l'air humide et regénérant, par perte de HI, un acide qui n'est pas l'acide primitif. A quel moment s'est faite la rupture du noyau du camphre pour donner naissance à un acide vrai? On ne peut se rendre compte de ce fait que par l'étude des produits intermédiaires entre l'oxime et l'acide ; et la rupture ne peut avoir lieu qu'avec production d'une fonction éthylénique; or, le nitrile campholénique en solution benzénique fixe, avec dégagement de chaleur, une molecule de HI ; le produit obtenu, encore à peu près blanc, fond à 84°. Ce nitrile perd facilement son acide iodhydrique sous l'influence de l'air humide, mais le nitrile régénéré n'est pas le même que le nitrile primitif — il donne une amide fusible à 92°, tandis que le premier nitrile donnerait une amide fusible à 83°.

Il resulte donc de ces faits, que nous nous trouvons en présence de trois acides campholéniques auxquels répondent les trois amides connus fusibles à 83°-92 et 127°.

— Sur la présence de l'éther methylsalicylique chez quelques plantes indigènes. Note de M. E. Bourquelot.

L'auteur a constaté la présence de l'éther méthylsalicylique dans le *Polygala vulgaris* et le *Monotropa*.

Pour mettre en évidence ce produit, il suffit de triturer les racines fraîches de polygala et de laisser en contact pendant 1/4 d'heure avec de l'eau à 60°. On acidule le liquide et agite avec de l'éther. Ce dernier est évaporé, puis le residu est traité par un peu d'eau et une goutte de perchlorure de fer. Il se produit la coloration violette caractéristique du salicylate de fer. Cette essence ne paraît pas préexister dans les plantes en question, mais se forme sous l'influence d'un ferment sur certains corps analogues à l'amygdaline ou au myronate de potasse.

— Sur la formation de colonies nouvelles chez le Termite lucifuge. Note de M. G. Perez.

— Défense de l'organisme contre les parasites chez les insectes. Note de M. Cuénot.

— Caractères extérieures de la chytridiose de la vigne. Note de M. Prunet.

Il résulte de cette note que la chytridiose de la vigne présente des caractères extérieurs bien variés, qu'un seul, à cause de sa constance presque absolue, à une grande importance pratique, ce sont les ponctuations qu'il faut rechercher à la base des sarments encore verts et sur les pédicelles fructifères.

— Sur une maladie myco-bactérienne du Tricholoma terreum. Note de M Vuillemin.

— Sur la présence et le mode de répartition du glycogène dans les tumeurs. Note de M. A. Brault.

— M. P. Chassin a dressé la description des expériences qu'il a faites sur certains animaux, pour observer les mouvements qu'ils font pour retomber sur leurs pieds.

— M. L. Hugo a donné une note relative au systeme du monde.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 10 octobre 1894.

En réponse au travail de M. Prud'homme sur les colorants sulfonés dérivés du triphénylméthane, dont l'impression a été votée dans la dernière séance, M. Rosenstiehl envoie une note intitulée : *Sur la formule chimique des fuschsines acides.*

M. Rosenstiehl constate que M. Prud'homme ne combat nullement ses conclusions, à savoir que dans les dérivés du carbinol deux ou trois fois phénylé, la coloration est concomitante de l'opposition de fonctions entre radicaux substitués dans les conditions définies dans son mémoire.

La note de M. Prud'homme a en vue principalement les fuchsines sulfoconjuguées et interprète d'une façon différente les effets de la décoloration par les alcalis et les excès d'acide. M. Rosenstiehl fait observer que ce qui empêche une discussion approfondie du sujet, c'est l'ignorance dans laquelle nous sommes sur les formules exactes des fuchsines acides et des matières colorantes analogues, et il signale cette lacune à l'attention de ses collègues.

Le comité vote l'impression du travail de M. Rosenstiehl, à la suite de celui de M. Prud'homme.

M. Albert Scheurer donne lecture d'une analyse présentée par M. Jules Garçon, sur un manuscrit de Gonfreville, intitulé : *L'Art de la teinture du coton.* La description que M. Jules Garçon donne de cet ouvrage constitue un document bibliographique très intéressant, dont le comité vote l'impression au Bulletin.

MM. Th. Boch et Cº, à Lutterbach, adressent une demande de concours au prix divers nº 1 :

« Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze pour une amélioration importante et utile introduite « dans quelque branche que ce soit de l'industrie manufacturière ou agricole de la Haute-Alsace ».

Cette demande est accompagnée d'un mémoire donnant la description de tous les perfectionnements introduits par MM. Boch et Cº dans la fabrication de la bière. Les membres présents à la séance génerale du 25 juillet 1894 ont proposé que ce mémoire soit examiné par une commission composée de membres des comités de chimie, de mécanique et d'histoire naturelle. Le comité de chimie délègue, à titre provisoire, MM. Nœlting Stœcklin et Binder. La commission, une fois nommée, devra faire une enquête sur l'état de l'industrie de la brasserie en Haute-Alsace, et se rendre compte des progrès réalisés dans les installations de l'établissement de Lutterbach

Plis cachetés. — MM. Bloch et Schwartz, à Guntramsdorf, ont demandé l'ouverture de leur pli nº 768, du 17 mars 1894, renfermant une note *sur l'impression du bleu de dianisidine sur rouge de para-nitraniline.* Les auteurs y ont joint plusieurs notes additionnelles qui complètent le sujet ; ils seront priés de présenter ces divers sujets sous forme de résumé à faire paraître au Bulletin avec les échantillons. Le procédé s'exécute de la manière suivante : On plaque au rouleau du β-naphtolate de soude, on imprime un fond avec la dianisidine diazotée additionnée de chlorure ou d'acetate de cuivre, et dosée de manière à saturer entièrement le naphtol, et à l'empêcher de se teindre dans le passage ultérieur en diazo-paranitrobenzol.

Le pli nº 395, déposé par M. Lipkowsky le 5 juin 1884, contient une note sur la préparation de l'acide disulfoconjugué de l'α-naphtol — Renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Quatre plis de M. Endler, chimiste à Hilden, ont été ouverts :

Nº 377, du 6 août 1883 : « Fixation sur coton d'un jaune au sulfure de cadmium, en vaporisant le xanthate de cadmium ».

Nº 378, du 30 août 1883 : « Couleurs au tannin réservées sous rouge alizarine teint ». Les opérations se font dans l'ordre suivant : Impression d'une couleur au tannin additionné d'acide citrique, vaporisage, plaquage en acétate d'alumine, oxydation, passage en émétique, dégommage en bouse, teinture en alizarine, préparation en sulfoléate, vaporisage, savonnage. La réserve jaune se fait au xanthate de cadmium avec du citrate de potasse (pli nº 377).

Nº 380, du 15 juillet 1883 : A trait au sulfure de cadmium et est identique en substance au pli nº 377.

Nº 383, du 2 novembre 1883 : « Remplacement de la préparation de pièces en sulfoléate de soude par une addition de sulfoléate de chaux aux rouges d'alizarine vapeur et aux couleurs au tannin ».

Les membres du comité que la teneur de ces plis intéresse spécialement sont priés de présenter leurs observations à la prochaine séance.

Un comité d'initiative s'est constitué, sous la présidence de M. Grimaux, dans le but d'ouvrir une souscription pour le monument *Lavoisier.* La liste sera déposée au secrétariat à la prochaine séance du comité de chimie.

Les titres de divers travaux restés en souffrance sont soumis aux rapporteurs qui avaient été chargés de leur examen.

M. Gustave Schœn demande l'adjonction au comité de M. Freyss, qui a publié plusieurs travaux en collaboration avec M. Nœlting.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1894) du tome VIII (4e série)

du *Moniteur Scientifique*.

Brevets pris à Paris.

Aout 1894. — 632e Livraison.

Caoutchoucs manufacturés

Combustibles. — Gaz de l'Eclairage. — Petrole.

Académie des Sciences

Société industrielle de Mulhouse

Revue des Brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Brevets pris à Paris.

Septembre 1894. — 635e Livraison.

Métallurgie. — Métaux. — Alliages.

Brevets pris à Paris

Octobre 1894. — 634e Livraison

Chimie analytique appliquée.

Novembre 1894. — 635e Livraison.

Décembre 1894. — 636e Livraison.

Académie des Sciences.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1894 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1894 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

* Les chiffres inscrits en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1894. — I. Janvier, livr. 625. — II. Février, livr. 626. — III. Mars, livr. 627. — IV. Avril, livr. 628. — V. Mai, livr. 629. — VI. Juin, livr. 630. — VII. Juillet, livr. 631. — VIII. Août, livr. 632. — IX. Septembre, livr. 633. — X. Octobre, livr. 634. — XI. Novembre, livr. 635. — XII. Décembre, livr. 636.

B

C

D

E

Q

R

S

T

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

B

E

F

G

H

I

J

N

O

P

T

V

W

Z

(A détacher et à relier à la suite du dernier brevet publié.)

TABLE GÉNÉRALE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1894.

A

B

C

D

E

F

L

M

N

Q

R

S

T

U

V

Z

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS DE BREVETS

A

B

C

* Les numéros précédés ou non d'une lettre se rapportent en général aux brevets allemands ; les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets français. Il suffit d'ailleurs de se reporter à la page indiquee pour trouver la spécification de nationalité.

TABLE DES RUBRIQUES SOUS LESQUELLES SONT CLASSÉS LES BREVETS

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

PENDANT

L'ANNÉE 1894

Imp. Gust. FISCHLIN, 8, Grand'Place, Saint-Quentin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Poudre pour le blanchiment, par H. Y. Castner, à Londres. — (Br. allemand C, 4222. — 28 juillet 1892. — 12 octobre 1892.)

Objet du brevet. — Poudre pour le blanchiment, composée de peroxyde de sodium et d'un sel, ou d'un mélange de sels neutres alcalino-terreux.

Description. — Nous préparons notre « soude à blanchir » en mélangeant du peroxyde de sodium avec une quantité équivalente d'un sel neutre, anhydre, comme le sulfate ou le chlorure de magnésium, ou avec un mélange de sels comme les chlorures de magnésium et de calcium.

Un pareil mélange se conserve dans des boîtes bien fermées. En raison de la grande proportion d'oxygène disponible qu'il contient, il constitue un agent de blanchiment très actif. Dissous dans l'eau, il donne naissance à de l'eau oxygénée à laquelle la présence de l'alcali ou de la terre alcaline libre donne une stabilité relative, qui permet d'agir à chaud sur les substances difficiles à blanchir, et en même temps à une certaine proportion d'hydrate de peroxyde de la terre alcaline qui reste en partie en suspension dans le bain. Cette circonstance est avantageuse pour le blanchiment de certains produits. Il est facile de régler la proportion relative d'eau oxygénée et d'hydrate de peroxyde qui se forment lorsqu'on dissout notre préparation dans l'eau ; il suffit, pour cela, de faire varier les proportions des chlorures de calcium et de magnésium, le premier fournissant par double décomposition, presque exclusivement de l'hydrate de peroxyde, tandis que le sel correspondant de magnésium, moins stable, se décompose presque aussitôt en magnésie et eau oxygénée.

Procédé de préparation de sels ammoniacaux exempts de sulfocyanate, par le Dr G. R. Blochmann, à Kœnigsberg. — (Br. allemand B. 14558. — 5 avril 1893. — 16 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sels ammoniacaux, sulfate, chlorhydrate, exempts de sulfo-cyanure, au moyen des eaux d'épuration du gaz d'éclairage, consistant à traiter ces eaux, préalablement désulfurées et amenées à une richesse en ammoniaque suffisante pour que l'on n'ait pas à les concentrer outre mesure, après la neutralisation par les acides, par le chlore, l'eau de chlore, le chlorure de chaux ou d'autres hypochlorites, pour détruire le sulfocyanate.

Description. — Les eaux ammoniacales sont désulfurées par addition d'une quantité convenable d'un sel de fer ; on prépare ce sel en faisant agir de l'acide chlorhydrique ou sulfurique sur de la tournure de fer ou de fonte. Le précipité est séparé par le filtre. L'eau neutralisée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique retourne dans les épurateurs où elle se charge d'une nouvelle quantité d'ammoniaque. A chaque fois que l'eau des épurateurs a besoin d'être changée, on opère comme il vient d'être dit, jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur contenant de 8 à 10 °/₀ d'ammoniaque, correspondant à 30-40 °/₀ de sulfate. Après une nouvelle épuration au sel de fer, on procède à la destruction de l'acide sulfocyanique par addition de chlore ou d'acide hypochloreux sous forme de cholre libre, d'eau de chlore, de solution de chlorure de chaux, d'hypochlorite de sodium, etc.

On pratique depuis longtemps l'épuration des eaux ammoniacales au moyen des sels de fer ; on les débarrasse ainsi des cyanures et de l'acide sulfhydrique ; mais les sels ferriques ou ferreux n'en enlèvent pas l'acide sulfocyanique. C'est cette dernière purification par le chlore ou certains de ses dérivés, ainsi que l'enrichissement des eaux ammoniacales par le moyen indiqué, qui caractérisent notre procédé.

L'action du chlore sur le sulfocyanate dégage de l'hydrogène qu'on envoie dans les épurateurs du gaz dont il augmente ainsi le volume (1), sans nuire à son pouvoir éclairant, puisqu'il se sature d'hydrocarbures par son passage dans les épurateurs.

Quant au précipité de sulfure de fer obtenu dans les purifications successives des eaux ammoniacales, on l'étend en couches minces à l'air ; sa couleur noire passe peu à peu au rouge-brun, et la masse contient alors une proportion considérable de sulfate basique de peroxyde de fer. Séchée, elle se pulvérise facilement, et dans cet état, elle constitue un agent d'épuration très actif du gaz brut.

Procédé de préparation de silicate alcalin, par J. A. Reich, à Vienne. — (Br. allemand R. 7850. — 13 février 1893. — 23 octobre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de silicate alcalin par calcination d'un fluosilicate alcalin avec de l'acide silicique ; le fluorure de silicium qui se dégage est recueilli dans l'eau qui le transforme en acide hydrofluosilicique et silice.

Description. — Une solution saturée d'un sel alcalin, comme le sel marin, le chlorure de potassium, est traitée par de l'acide hydrofluosilicique jusqu'à production d'un abondant précipité de fluosilicate alcalin. Le solvant employé pour le sel alcalin sera généralement de l'eau ; mais on peut aussi employer l'alcool (?). Le précipité de fluosilicate alcalin est recueilli sur filtre, essoré ou pressé, et séché à une température de 40-50° C. En se desséchant, il se réduit en une poudre fine que l'on mélange intimement avec de l'acide silicique, sable quartzeux en poudre. On soumet le tout à l'action d'une forte chaleur.

La réaction est exprimée par les équations :

$$1)\ 2\,(Na^2\,Si\,Fl^6) + 3\,SiO^2 = 2\,(Na^2\,Fl^2\,SiO^2) + SiO^2 + 2\,Si\,Fl^4.$$

$$2)\ 2\,(Na^2\,Fl^2\,SiO^2) + SiO^2 = 2\,Na^2\,SiO^3 + Si\,Fl^4.$$

---

(1) Et l'azote dégagé par l'action du chlore sur l'ammoniaque?

Dans un premier temps, 2 molécules d'acide nitrique entrent en réaction, en dégageant 2 molécules de fluorure de silicium, et en engendrant un oxyfluosilicate alcalin qui, à son tour, se décompose à température plus élevée en perdant le reste du fluor à l'état de fluorure de silicium, et donnant comme produit final du silicate de soude.

Le fluorure de silicium dégagé est recueilli sur l'eau où il se dissout en formant de l'acide hydrofluosilicique, et de la silice libre. Le premier rentre dans le cycle des opérations décrites.

Quant au silicate, on l'extrait à l'eau bouillante. Dans la dissolution, on dirige un courant de gaz carbonique qui déplace la silice à l'état pulvérulent ; la liqueur alcaline séparée par le filtre est évaporée à cristallisation (1).

Procédé de préparation de silicate alcalin, par J. A. Reich, à Vienne. — Addition à la demande R. 7850. — (Br. allemand R. 7917. — 10 mars 1893. — 23 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Modification au procédé de la demande de brevet R. 7850, consistant à calciner avec de l'acide silicique, du fluorure ou du borofluorure alcalin.

Description. — Au lieu d'ajouter à la solution concentrée de chlorure alcalin dans l'eau ou dans l'alcool (encore ?) de l'acide hydrofluosilicique, on ajoute de l'acide fluorhydrique ou borofluorhydrique (hydrofluoborique). Lorsque le gaz chlorhydrique cesse de se dégager, on évapore la liqueur à cristallisation. Dans le cas, ajoute le brevet, où l'on aurait opéré avec une solution alcoolique de chlorure alcalin, on concentrerait la solution dans un alambic, de manière à condenser l'alcool dégagé. (Et le chlorure d'éthyle ?)

Pour le reste, on opère comme il est expliqué dans la demande principale.

Concentration de l'acide sulfurique dans des vases en plomb, par le Dr W. Wolters, à Borowitchi (Russie). — (Br. allemand W. 9247. — 10 juin 1893. — 23 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de concentration de l'acide sulfurique dans des vases en plomb, caractérisé par l'addition de sulfate de plomb à l'acide à concentrer, dans le but de réduire l'attaque des marmites évaporatoires.

Description. — Du sulfate de plomb est ajouté à l'acide à évaporer et maintenu en suspension dans le liquide au moyen d'un agitateur convenable. L'acide se trouve ainsi toujours saturé de sulfate de plomb, et attaque moins le métal.

L'acide refroidi au sortir des marmites de concentration dépose la plus grande partie du sulfate de plomb qu'il tenait en dissolution à chaud. Ce sel est recueilli et remis dans les marmites.

Hydratation de la magnésie calcinée au moyen de vapeur d'eau sous forte pression, par Georg Wilrich, à Charlottenburg. — (Br. allemand W. 9208. — 31 mai 1893. — 30 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Extinction de la magnésie caustique au moyen de vapeur d'eau sous forte pression.

Description. — Le ciment Sorel serait employé sur une bien plus grande échelle, notamment pour la fabrication d'agglomérés et de pierres artificielles, ou autres matériaux de construction si l'on était arrivé à transformer en totalité la magnésie calcinée en son hydrate. Mon invention consiste à hydrater la magnésie calcinée par un traitement à la vapeur d'eau sous forte pression. La magnésie se réduit dans ces conditions en une poudre légère analogue à la chaux éteinte.

Procédé de préparation du chlore, par A. R. Scott, à Yorkhead, comté de Lanark (Ecosse). — (Br. allemand S. 7436. — 26 juin 1893. — 6 novembre 1893.)

Objet du brevet. — 1° Procédé pour la préparation continue du chlore par l'action réciproque des acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, consistant à employer l'acide chlorhydrique gazeux, de préférence même desséché, que l'on envoie à la surface d'un courant d'acide sulfurique concentré sur lequel coule une couche d'acide nitrique, la température étant maintenue dans l'appareil entre 105 et 125° C.

2° Modification au procédé du § 1, consistant à employer, au lieu de l'acide chlorhydrique gazeux, la solution aqueuse concentrée de ce même acide, en ajoutant en même temps un excès d'acide sulfurique pour absorber l'eau, et envoyant dans l'appareil l'acide nitrique sous forme de gaz.

Description. — Notre procédé consiste esssentiellement à faire circuler dans un appareil chauffé à température convenable, des courants ou filets des trois acides, circulant dans le même sens, et réglés par des dispositifs appropriés.

Lorsque le mélange des acides arrive dans la zone de réaction, il se produit du chlore et des gaz nitrés qui se rendent dans un épurateur où se condensent et sont retenus par les moyens connus, les composés nitrés et l'acide chlorhydrique entraîné.

L'acide sulfurique sort de l'appareil étendu d'eau, mais à peu près exempt de composés nitrés. Il suffit donc de le concentrer pour l'employer à nouveau.

Les vapeurs nitriques sont transformées par les moyens connus en acide nitrique qui retourne également dans la fabrication.

Procédé de préparation de combinaisons cyanogénées, par J. D. Gilmour, à Glascow. — (Br. allemand G. 8475. — 27 septembre 1893. — 9 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons cyanogénées, consistant à faire passer de l'azote sur un mélange d'alcali, carbonaté ou caustique, ou d'une terre alcaline avec du charbon, à extraire le cyanure formé par lixiviation à l'eau, suivant le procédé connu, et à déplacer l'acide cyanhydrique de ce cyanure au moyen de gaz carbonique obtenu par la combustion du charbon dans un courant d'air. Cette même opération fournit, d'une part, le courant d'azote non mélangé d'oxy-

---

(1) Il s'agirait donc d'un procédé de fabrication de la soude?

gène nécessaire pour la première réaction, et d'autre part, le carbonate alcalin ou alcalino-terreux utilisable à nouveau dans une opération suivante.

Description. — On prépare un mélange à parties égales de charbon et d'alcali caustique ou carbonaté, ou d'une terre alcaline, comme la chaux. Sur ce mélange, chauffé à environ 1000 degrés, on dirige un courant d'azote dépouillé autant que possible d'oxygène, jusqu'à ce que la production du cyanure ait atteint une limite convenable, déterminée par l'expérience. On reprend la masse calcinée par l'eau, et dans la solution de cyanure ainsi obtenue, on fait arriver à la température de l'ébullition et sous la pression atmosphérique, du gaz acide carbonique qui déplace l'acide cyanhydrique. Celui-ci est recueilli et condensé, puis combiné à une base pour la préparation des cyanures complexes, etc.

L'acide carbonique employé à déplacer l'acide cyanhydrique est obtenu par la combustion de charbon dans un courant d'air atmosphérique ; le gaz qui s'échappe de l'appareil de condensation de l'acide cyanhydrique est donc riche en azote, et contient des traces seulement d'oxygène libre. Il est donc très convenable pour la production de cyanure par son passage sur un mélange de charbon et d'alcali ou de terre alcaline.

Procédé de préparation d'une solution d'acide citrique et de sulfate de sodium au moyen du jus de citron, par J. E. Stroschein, à Berlin. — (Br. allemand St. n° 3576. — 2 mai 1893. — 9 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une solution d'acide citrique et de sulfate alcalin, au moyen du jus de citron, consistant à diriger dans ce jus, au moyen d'un jet de gaz carbonique comprimé, de l'acide sulfurique, en même temps qu'on y ajoute une solution d'alcali caustique ou carbonaté.

Description. — On ne voit pas quel avantage on peut retirer de ce moyen de formation du sulfate de soude par union directe de la base et de l'acide sulfurique ; il serait si simple de dissoudre du sulfate de soude tout formé dans le jus de citron ! Mais non ; le procédé est plus ingénieux qu'il n'apparaît au premier abord. L'action de l'acide carbonique qui, dégagé d'un récipient contenant ce gaz liquéfié, pulvérise l'acide sulfurique au sein du jus de citron, est à deux fins, dit le brevet : « Premièrement, les particules d'acide sulfurique étant enveloppées d'une gaîne d'acide carbonique, n'attaquent pas immédiatement le jus de citron ; mais elles laissent à l'acide citrique et aux autres acides végétaux le temps de se saturer au préalable par l'alcali qu'on ajoute en même temps. Ce n'est que lorsque l'acide sulfurique s'est débarrassé de son enveloppe carbonique qu'il peut agir. Secondement, en raison de la détente (la vaporisation, dit le texte) de l'acide carbonique, la température de l'acide sulfurique se trouve fortement abaissée, de telle sorte qu'il ne peut se produire de carbonisation des substances végétales que lorsque la température du mélange s'est sensiblement élevée. »

Maintenant que nous savons à quoi vise cette méthode de préparation compliquée, nous pouvons nous demander à quoi sert la préparation elle-même : la solution d'acide citrique et de sulfate alcalin. Là-dessus, le brevet est muet.

Procédé d'utilisation de l'énergie des lessives fortement chauffées résultant de la préparation de l'acide carbonique au moyen des gaz de combustion et de sa transformation en travail, par Fr. Windhausen, à Berlin. — (Brevet W. 8776. — 8 décembre 1892. — 9 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'utilisation de l'énergie disponible dans les lessives fortement chauffées, résultant de la préparation de l'acide carbonique au moyen de gaz de la combustion, d'après le procédé Ozont, consistant à intercaler entre l'appareil à absorption du gaz carbonique où doivent faire retour les lessives de carbonate, dépouillées par la chaleur sous pression de leurs excès d'acide carbonique et l'appareil où se réalise le dédoublement du bicarbonate en carbonate neutre et acide carbonique, une machine à vapeur à expansion, de manière à ce que les lessives ne reviennent à la température correspondant à la tension de vapeur qui fait équilibre à la pression atmosphérique, qu'après avoir fourni un travail utile correspondant à la différence de cette température (température d'ébullition à la pression atmosphérique) d'avec celle, beaucoup plus élevée, à laquelle elles ont été portées pour en dégager le gaz carbonique.

Description. — On sait que si l'on veut dégager le gaz carbonique d'une solution de bicarbonate alcalin pour ramener ce dernier à l'état de carbonate neutre, en faisant bouillir sous la pression ordinaire, le gaz carbonique se dégage mélangé d'une grande quantité de vapeur d'eau. D'après le procédé d'Ozont, dont nous avons déjà rendu compte, on obtient du gaz carbonique presque sec, en portant ces lessives dans un appareil clos à une température plus élevée sous pression, et en réglant le dégagement de gaz acide carbonique, de manière à conserver toujours dans l'appareil une pression de quelques atmosphères. A la fin de l'opération, on a donc dans l'appareil de dédoublement une lessive de carbonate neutre prête à servir à l'absorption du nouvel acide carbonique des gaz de combustion, chauffée à 150° ou plus. C'est l'énergie disponible par la détente progressive de cette surpression, que l'auteur utilise, pour faire fonctionner, au moyen d'une machine à vapeur à détente variable, des appareils quelconques, pompes, ventilateurs, etc. Après son passage dans la machine, la solution de carbonate neutre ramenée à sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique, sert encore à réchauffer les lessives bicarbonatées provenant du saturateur, tandis qu'elle-même se refroidit à la température ordinaire où elle est utilisée pour l'absorption des gaz dans le saturateur.

SUBSTANCES ORGANIQUES A USAGES MÉDICAL.

Procédé de préparation d'une combinaison d'hydrate de chloral et de caféine, par « Chemische Fabrik auf Aktien, » anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand C. 4298. — 5 octobre 1892. — 16 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une combinaison d'hydrate de chloral et de caféine, dite « chloralcaféine, » consistant à mélanger des solutions alcooliques ou aqueuses d'hydrate de chloral, ou de chloral anhydre et de caféine.

Description. — Nous avons reconnu que le chloral et la caféine forment, à molécules égales, une combinaison d'addition moléculaire.

On l'obtient, par exemple, en introduisant dans une solution chauffée à 40° environ de :

Hydrate de chloral........................	300 parties.
Eau........................	300 —

On ajoute par petites fractions et en remuant :

Caféine........................	380 parties.

Par le refroidissement, la nouvelle combinaison cristallise en feuillets massifs dont la composition est représentée par :

$$C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O + CCl^3CH(OH)^2$$

Il est utile, dans cette préparation, d'employer l'hydrate de chloral en excès; mais, quel que soit cet excès, il ne cristallise jamais d'autre combinaison que l'équimoléculaire. Celle-ci recristallise sans décomposition, lorsqu'on la dissout dans peu d'eau à 30-40° C ; mais elle se dissocie lorsqu'on la chauffe, soit à sec, soit en solution aqueuse.

Procédé de préparation d'une substance dénommée « antiphtisine », par le professeur-docteur E. Klebs, à Carlsruhe. — (Br. allemand K. 10735. — 6 mai 1893. — 28 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une substance dite « antiphtisine », consistant à additionner le bouillon de culture des bacilles de la tuberculose, de 1/2 pour cent de *crésol*, et à le séparer par filtration, des bacilles. La liqueur est ensuite traitée par un excès d'iodure double de sodium et de bismuth, puis, après séparation du précipité formé, débarrassée par la soude caustique de l'excès de bismuth; la liqueur résultante fournit l'antiphtisine par précipitation à l'alcool.

Description. — Les bouillons de culture dans lesquels on a élevé des bacilles tuberculeux ne sont pas stérilisés par la chaleur, mais bien par addition de 1/2 pour cent de crésol qui tue les bacilles au bout de vingt-quatre heures. En additionnant le liquide filtré d'iodure de bismuth et de sodium, on précipite les toxalbumoses en laissant dissoute la sozalbumose (antiphtisine). On ajoute le réactif aussi longtemps qu'il se forme encore un précipité. On filtre, alcalinise à la soude caustique, chauffe légèrement au bain-marie et filtre à nouveau. L'antiphtisine est précipitée de cette liqueur filtrée par addition de 5 volumes d'alcool. On lave à l'alcool, on redissout dans l'eau additionnée de 0.2 % d'ortho-crésol et conserve pour l'usage.

Procédé de préparation de phénolates de bismuth, par les successeurs de F. Von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand H, 12479. — 14 juillet 1892. — 2 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sels de bismuth des phénols, savoir :

Phénol, o. m. et paracrésol ;
O. m. et paraxylénol ;
Xylénols mélangés du goudron de houille ;
O. m. et para-chlorophénol ;
O. m. p. bromophénol ;
Trichlorophénol (OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) ;
Tribromophénol (1 : 2 : 4 : 6) ;
Tri-iodophénol (1 : 2 : 4 : 6) ;
O. m. et para-nitrophénol ;
O. m. et para-amidophénol ;
α-naphtol, β-naphtol ;
Thymol, pyrocatéchine, résorcine ;
Hydroquinone, guayacol;
Créosote, mélange des phénols ou éthers phénoliques du goudron de hêtre ;
Eugénol, pyrogallol.

consistant à faire agir sur les solutions alcalines ou neutres de ces phénols, solution acide dans le cas du pyrogallol et de la pyrocatéchine, un sel de bismuth, de préférence le nitrate de bismuth.

Description. — Dans une solution de :

Phénol........................	38 kilogr.
Eau........................	400 —
Soude caustique (NaOH)...........	16 —

on ajoute 49 kilogrammes de nitrate de bismuth cristallisé en remuant énergiquement. On recueille sur filtre le phénate de bismuth formé, on le fait bouillir avec de l'eau et le rejette sur filtre pour le laver, exprimer et sécher. Il se présente sous l'état de poudre blanche grise contenant environ 80 0/0 de Bi^2O^3. Les acides aussi bien que les alcalis le décomposent.

Suivent d'autres exemples de préparations analogues.

Le tribromophénate de bismuth est en poudre jaune contenant 50 0/0 de Bi^2O^3.

Le dérivé du β-naphtol contient 80 0/0 d'oxyde de bismuth.

Le dérivé pyrogallique jaune en contient 48 0/0, quantité qui correspond à la formule :

$$Bi\begin{cases} OH \\ [O.C^6H^3(OH)^2]^2 \end{cases}$$

Procédé de préparation de dissolutions contenant des produits de désassimilation et des sécrétions de ferments pathogènes exclusivement mélangés de substances non protéiques, par Farbwerke Meister Lucius, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 6897. — 28 juin 1893. — 2 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dissolutions contenant des produits de désassimilation et des sécrétions de ferments pathogènes exclusivement mélangés de substances non protéiques, consistant à cultiver ces ferments pathogènes dans des milieux nutritifs exempts de substances protéiques.

Description. — Nous avons essayé d'élever des ferments pathogènes dans des milieux exempts de toute substance protéique, et composés uniquement de composés de constitution chimique connue. Nous avons observé que certains de ces ferments, comme le bacille tuberculeux, par exemple, que l'on n'a pu cultiver jusqu'ici dans des milieux nutritifs contenant des albuminoïdes, se développent et prolifèrent très bien dans un bouillon de culture dont nous donnons plus loin l'exacte composition.

Nous arrivons ainsi à obtenir des solutions des produits de désassimilation ou de désagrégation des bacilles ne contenant point d'autres substances qu'un certain nombre de composés dont l'innocuité pour l'organisme est bien constatée.

Notre bouillon de culture contient :

Tyrosine	1	gramme.
Leucine	4	—
Asparagine	2	—
Mucate d'ammoniaque	2	—
Taurine	0.5	—
Glycérine	40	—
Chlorure de sodium	5	—

Nous employons dans le même but les composés suivants :

Acide glutamique, alanine, butalanine, sarcosine, glycocolle, urée, urates.

Il va sans dire que l'on peut éliminer l'un ou plusieurs de ces composés, ou modifier les proportions du mélange sans que la préparation perde pour cela ses propriétés essentielles.

Pour fournir le bouillon de culture des substances minérales indispensables, nous y ajoutons soit des cendres d'extrait de viande ou de sang, soit, de préférence, des mélanges de sels en proportions convenables pour former un ensemble se rapprochant de la composition des cendres de cette nature.

Procédé de préparation d'amines de la série grasse, par FARBWERKE Meister Lucius, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 6977. — 8 août 1893. — 9 novembre 1893.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation d'amines de la série grasse, consistant à soumettre à la réduction les aldéhydates d'ammoniaque ou des mélanges d'aldéhydes et d'ammoniaque ;

2° Pour la préparation de la méthylamine, substitution de l'hexaméthylènamine au formaldéhydate d'ammoniaque.

Description. — 1° *Préparation de méthylamine.* — On étend 100 grammes d'hexaméthylènediamine (ou une quantité correspondante d'aldéhyde formique et d'ammoniaque) de 2 à 3 litres d'eau, et on ajoute dans l'espace de 3 à 4 heures, par petites portions, la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique nécessaires pour la réduction. Après 24 heures de contact, on ajoute un excès d'alcali, et on distille l'amine formée par entraînement à la vapeur d'eau. On reçoit les vapeurs d'eau dans de l'eau acidulée, etc. ;

2° *Préparation de diméthylamine.* — On réduit comme précédemment le mélange d'aldéhyde formique avec un excès d'aldéhyde formique ;

3° *Préparation d'éthylamine.* — On opère de même avec l'aldéhyde acétique et l'ammoniaque, etc.

Procédé de préparation du Δ_2-kéto-R-hexène, par le Dr KNOEVENAGEL, à Heidelberg. — (Br. allemand K. 10514. — 6 mars 1893. — 9 octobre 1893.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de dérivés du Δ_2-kéto-R-hexène, en partant de dikétones 1-5, contenant un groupe méthyle à la sixième place, à compter de celle reliée à un carboxyle, par l'action d'agents de condensation qui provoquent la séparation d'une molécule d'eau ;

2° Saponification et séparation de groupes carboxéthyles des dérivés du Δ_2-kéto-R-hexène obtenus suivant le § 1 par les méthodes et moyens connus.

Description. — Ex. 1 : — *Préparation de* 3. 4. 5. *triphényle-Δ_2-kéto-R-hexène.*

On dissout dans 2 kilogrammes d'alcool :

Ether benzoylacétylacétique	1	kilogr.
Désoxybenzoïne	1	—

et l'on ajoute une solution de :

Hydrate de potasse	600	grammes.
Alcool éthylique	1.500	—

Le tout est chauffé pendant un quart d'heure au réfrigérant à reflux. Il se forme d'abord de la benzylidène acétylacéto-désoxybenzoïne qui, en perdant de l'eau et le groupe carboxéthyle, fournit le 3. 4. 5-triphényle-Δ_2-kéto-R-hexène. Ce composé cristallise par le refroidissement. On le purifie par une cristallisation dans l'acide acétique glacial ; il fond à 186°.

Ex. 2 : — *Préparation de l'iso-3-4-5-triphényle-Δ_2-kéto-R-hexène.* — On opère exactement comme ci-dessus, en employant 400 grammes de potasse caustique, au lieu de 600 grammes. Le produit fond à 138° C.

Ex. 3 : — *Préparation de 3-méthyle-5-phényle-4-6-dicarboxéthyle-Δ_2-kéto-R-hexène.*

Dans 2 kilogrammes d'alcool on met en suspension 1 kilogramme d'éther benzylidèneacétylacétique, et l'on traite jusqu'à saturation par le gaz chlorhydrique. L'éther benzylidène-acétylacétique se dissout et la liqueur s'échauffe. Par le refroidissement, le nouveau produit cristallise ; il fond à 86°.

On prépare d'une manière analogue le 3-méthyle-4-6-dicarboxéthyle-Δ_2-kéto-R-hexène au moyen d'éther méthylènediacétylacétique. Ce composé est une huile qu'on ne peut distiller sans décomposition. Chauffé sous pression à 130° avec quatre fois son volume d'acide sulfurique au vingtième, il perd de l'acide carbonique, et se saponifie en fournissant le 3-méthyle-Δ_2-kéto-R-hexène bouillant à 202-203° (non corrigé, toute la colonne mercurielle dans la vapeur).

Procédé de préparation d'homologues de la pyrazine, par « FARBENFABRIKEN BAYER », à Elberfeld. — (Br. allemand F. 6761. — 27 avril 1893. — 30 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un mélange de pyrazines exempt de bases pyridiques, consistant à distiller la glycérine avec des sels halogénés d'ammoniaque, en présence de corps qui dégagent facilement de l'ammoniaque, comme les carbonates d'ammonium, la carbamine, etc.

Description. — On distille avec précaution :

Glycérine	300 parties.
Chlorure d'ammonium	100 à 120 parties.
Carbonate d'ammonium	30 à 50 —

Le produit condensé est débarrassé de tous corps non basiques, par addition d'acide chlorhydrique et entraînement à la vapeur d'eau. On déplace ensuite par un alcali caustique les bases pyraziniques. On les sépare par distillation fractionnée en pyrazines homologues : diméthylepyrazine et diméthyléthylepyrazine.

Cette dernière distille sans décomposition ; elle se présente sous forme d'huile très réfringente, bouillant à 178°, miscible en toutes proportions avec l'eau. Par oxydation, elle fournit un acide diméthylepyrazinemonocarbonique qui, chauffé avec de l'acide acétique cristallisable à 180°-200°, perd de l'acide carbonique, et se métamorphose en diméthylepyrazine.

Procédé de préparation de p-éthoxyphénylesuccinimide et de p.-méthoxyphénylesuccinimide, par FARBWERKE MEISTER LUCIUS, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 6889. — 23 juin 1893. — 30 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de p.-éthoxyphénylesuccinimide et de p.-méthoxyphénylesuccinimide, consistant à chauffer avec de l'acide succinique le p.-amidophénetol ou son chlorhydrate, ou le p.-acétamidophénétol (phénacétine), ou le p.-acétamido-anisol, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau et d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique. Le produit obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Description. — Para-éthoxyphénylesuccinimide.— On mélange intimement et on chauffe à 180--190°, au bain d'huile ou de sable :

Chlorhydrate de p.-amidophénétol	173 parties.
Acide succinique en poudre fine	118 —

jusqu'à ce qu'on n'observe plus de séparation d'eau et d'acide chlorhydrique. La liqueur rouge résultant de cette opération se concrète par le refroidissement. Cristallisée dans l'alcool, la p.-éthoxyphénylesuccinimide se présente en aiguilles prismatiques incolores ou légèrement jaunâtres, fondant à 155°.

On obtient de même la p.-méthoxyphénylesuccinimide en partant du p. amido anisol ou de l'acéto-p.-amidoanisol.

Procédé de préparation de dérivés iodés de la succinimide ou de succinimides substituées, par FARBWERKE MEISTEB LUCIUS, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 6890. — 23 juin 1893. — 30 octobre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de dérivés iodés de la succinimide et de la p.-éthoxy, ou méthoxyphénylesuccinimide, consistant à traiter celles-ci, en solution acétique, par l'iode et l'iodure de potassium.

Description. — Dérivé iodé de l'éthoxyphénylesuccinimide. — Dans une solution chaude de :

Ethoxyphénylesuccinimide	60 parties.
Acide acétique cristallisable	200 —

On fait arriver une liqueur d'iode préparée avec :

Iode	80 parties.
Iodure de potassium	50 —
Eau	50 —

Par le refroidissement, la combinaison iodée se sépare en cristaux que l'on sépare par décantation d'avec les liqueurs mères, lave à l'acide acétique et sèche.

On obtient de la même manière le dérivé iodé de la p.-méthoxyphénylesuccinimide et de la succinimide. Cette dernière cristallise en larges tables ou en prismes monocliniques de couleur rouge brune.

Procédé de préparation de phénétolcarbamide, par J. D. RIEDEL, à Berlin. — (Br. allemand R. 7610. — 24 octobre 1892. — 30 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de paraphénétolcarbamide, d'après les indications du brevet D. R. P. n° 63485 (B. 12143), consistant à faire agir le gaz phosgène à une température de 230° environ sur la paraphénétidine, ou à une température de 280° sur le chlorhydrate de cette base ou sur la diparaphénétylurée. L'éthoxyphénylisocyanate ainsi formé se transforme en paraphénétolcarbamide, au contact d'un excès d'ammoniaque concentrée.

Description. — En faisant agir sur la di-p-phénétylurée chauffée à 230-280°, un excès d'oxychlorure de carbone, il se forme, par une réaction nette, de l'éthoxyphénylisocyanate.

Ce même produit s'obtient quantitativement par l'action du gaz phosgène sur le chlorhydrate de p.-phénétidine fondu et chauffé à 280°, ou sur la phénétidine elle-même à 230°. C'est un composé liquide, bouillant entre 230 et 235° qui, mélangé à un excès d'ammoniaque concentrée, se métamorphose quantitativement en p.-phénétolcarbamide.

Procédé de préparation de dérivés de l'isoquinoléine, par le Dr P. FRITSCH, à Marburg (Hesse). — (Br. allemand F. 6570. — 13 février 1893. — 2 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés de l'isoquinoléine au moyen des éthers 1-2-kétoniques des acides benzoïques substitués, contenant dans les deux positions méta, par rapport

au carboxyle, des groupes hydroxyles ou alcoyloxyles (OCH^3 — OC^2H^5, etc.), consistant à transformer au moyen de déshydratants, ces éthers en dérivés de l'isocoumarine, qui, chauffés avec de l'ammoniaque, engendrent des dérivés isoquinoléiques.

Description.—a) Préparation de l'éther kétonique.—On chauffe durant quelques heures au réfrigérant à reflux des poids équivalents d'un sel alcalin de l'acide aromatique et de l'éther kétonique halogéné; on ajoute, après réaction, une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le sel haloïde alcalin formé. L'éther kétonique se sépare aussitôt, ou cristallise au bout de quelque temps. On le purifie par recristallisation dans l'eau ou l'alcool. Le procédé doit être un peu modifié lorsqu'on opère avec l'acide gallique. Dans ce cas, l'on dissout 1000 parties d'acide gallique cristallisé, humecté de 80 grammes d'eau et chauffé au bain-marie, au moyen d'une solution de 36 parties de potasse (carbonate sec) dans 50 parties d'eau. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute la quantité calculée d'éther kétonique halogéné et 100 parties d'alcool (1).

Après quelques heures d'ébullition au reflux, l'on abandonne à lui-même le produit de la réaction qui se prend, au bout de quelques jours, en une bouillie cristalline.

b) Transformation de l'éther 1-2-kétonique en dérivé isocoumarique. On débarrasse l'éther obtenu suivant le § 1, de son eau de cristallisation, et le dissout par petites portions dans 3 à 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, refroidi à 0°. Après 24 heures, on verse la liqueur sur de la glace, on recueille le produit séparé que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acétone.

c) Transformation de l'isocoumarine en dérivé isoquinoléique. En chauffant les dérivés isocoumariques avec de l'ammoniaque alcoolique, au-dessus de 100°, ils se transforment en dérivés isoquinoléiques que je nomme « isoquinolones ».

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé pour récupérer l'étain des débris de fer blanc ou autres résidus industriels, par le Dr G. Vortmann, à Vienne, et le Dr Alfons Spitzer, à Budapest. — (Br. allemand V. 2059. — 13 septembre 1893. — 23 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé pour récupérer l'étain des rognures du fer blanc ou l'extraire de ses minerais, etc., consistant à dissoudre l'étain à l'état de sulfostannate en faisant bouillir les matériaux qui contiennent ce métal, avec du soufre et de la soude, ou avec une solution de sulfure de sodium ; la liqueur obtenue est additionnée d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium, et soumise à l'électrolyse.

Description. — Soit à traiter des débris ou rognures de fer blanc ; on les chauffera, à l'abri de l'air, avec moitié de leur poids d'un mélange de 1 partie de soufre et 2 parties de soude calcinée. En extrayant le produit de cette calcination à l'eau bouillante, on obtient une solution de sulfostannate de sodium, tandis que le fer mélangé de sulfure reste non dissous.

Pour récupérer l'étain du sulfure provenant de la préparation d'amines aromatiques, on traite ce sulfure à l'abri de l'air par une solution de polysulfure de sodium. Après un temps suffisant de digestion, tout le sulfure métallique est dissous.

Le procédé est applicable également au traitement des minerais d'étain. Ceux-ci, après avoir été réduits en poudre fine, sont mélangés avec une proportion convenable du mélange de 1 partie de soufre et 2 parties de sel de soude. On calcine à l'abri de l'air, extrait à l'eau chaude, etc.

Les solutions de sulfostannate fournissent à l'électrolyse de l'étain absolument pur. Le bain est obtenu en ajoutant à la liqueur de l'ammoniaque et du sulfate d'ammonium.

Comme anode, on emploie des plaques de plomb ; comme cathode, des plaques de cuivre étamé.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS.

Préparation d'un savon à base d'huile tournante, par J. Knobloch, à Warmdorf (Bohême.) — (Br. allemand K. 10760. — 15 mai 1893. — 26 octobre 1893.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation d'un savon à base d'huile tournante, huile pour rouge turc, consistant à décomposer par la soude ou la potasse le savon aluminique de l'acide sulforicinique ou sulforicinoléïque, obtenu par l'action de sels d'alumine sur l'un de ces acides.

2° Modification au procédé du § 1er, consistant à chauffer de l'hydrate d'alumine avec du sulforicinoléate de sodium, sous pression.

Description. — En faisant bouillir de l'hydrate d'alumine avec une solution d'huile pour rouge turc, il se sépare un sulforicinoléate d'aluminium, insoluble dans l'eau. Si l'on ajoute à la liqueur une quantité équivalente de soude caustique, cette combinaison se dissout et forme un savon soluble dans l'eau.

Une combinaison analogue, blanche, insoluble dans l'eau, se forme aussi par l'ébullition de l'acide sulforicinoléïque avec du sulfate d'alumine.

Le principe du procédé consiste à saponifier par un alcali le sulforicinoléate d'aluminium, quel que soit d'ailleurs le mode de préparation de ce dernier.

Ce savon sert à mordancer en alumine et à préparer à la fois en huile tournante les fibres destinées à la teinture en rouge turc ou autres nuances analogues.

---

(1) Voir Berichte d. deutsch. chem. Ges. 22, p. 2214 et 26, p. 421. On trouvera dans ce dernier mémoire les propositions de nomenclature systématique de ces composés : éthers kétoniques, isoquinolones, etc.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de la vanilline et produits nouveaux propres à cette préparation, par la « Société Périgne-Lesault et Cie », 6, rue de Thorigny, à Paris. — (Br. 230555 — 3 juin 1893. — 12 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer la vanilline par décomposition, au moyen de l'eau, du dérivé chloré obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur la méthylènevanilline, préparée elle-même en traitant l'eugénate de sodium par l'iodure, le bromure ou le chlorure de méthyle, isomerisant ensuite le produit par la potasse alcoolique, et oxydant l'isométhyleugénol par le bichromate de potasse.

Description. — 1 kilogr. d'eugénol, 260 grammes de soude caustique, 3 litres d'alcool, 270 à 360 grammes de chlorure de méthyle sont chauffés pendant 5 à 6 heures à 100° dans un autoclave. Le produit de la réaction, débarrassé de l'alcool par distillation, est précipité par l'eau.

Le méthyleugénol obtenu se présente sous forme d'une huile visqueuse bouillant à 261° dans le vide de 12 mm. de pression, et cristallisant dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 28°.

1 kilogr. du méthyleugenol ainsi obtenu, 2 kilogr. 500 de potasse, 5 litres d'alcool sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant 24 heures.

Le produit isomère ainsi préparé est un corps cristallisé en houppes soyeuses fusibles à 50°-52°. Il bout à 271-272° dans le vide à 12 mm. de pression. Un kilogr. de cet isométhyleugénol dissous dans 10 kilogr. d'acide acétique sont additionnés lentement en chauffant au bain-marie 870 grammes de bichromate de potasse dissous dans 1500 grammes d'eau. Le produit précipite sous forme d'une poudre cristalline qui se condense avec les bisulfites alcalins. La méthylvanilline cristallise en aiguilles fusibles à 151-152°.

1 kilogr. de cette méthylvanilline est traité par 3 kilogr. 500 de pentachlorure de phosphore. La réaction a lieu à froid. On l'active en chauffant pendant deux ou trois heures à l'ébullition au bain d'huile. On distille le chlorure de phosphore. On traite par l'eau à froid, puis à chaud, avec l'alcool réduit à 15° ou 25°.

Méthode et appareil de fabrication d'ammoniaque comme produit accessoire dans la fabrication du sucre de betteraves, par Ferdinand Bœhm, à Ourinovest et Josef Hyros, à Cesky-Brod (Bohême), rep. par Blétry. — (Br. 230575. — 15 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Procédé et appareil pour la séparation et l'extraction de l'azote de l'air atmosphérique, par Mand et Cie, rep. par Chassevent. — (Br. 230603. — 5 juin 1893. — 13 septembre 1893.)

Procédé de préparation de la potasse et de la soude par électrolyse, par Despeisses, rep. par Blétry. — (Br. 230639. — 5 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de la potasse et de la soude, consistant dans l'emploi d'une cuve en matière isolante, divisée en deux compartiments par une cloison étanche isolante, s'arrêtant à une certaine distance du fond afin de réserver une communication entre les deux compartiments au moyen de mercure sur lequel on décompose le chlorure de sodium dont le sodium s'amalgame au mercure, et cet amalgame étant décomposé ensuite par l'eau dans l'autre compartiment où il passe.

Procédé pour la préparation industrielle des amines de la série grasse, par Trillat, 6, boulevard Henri IV à Paris. — (Br. 230714. — 9 juin 1893. — 18 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication des amines de la série grasse basé sur la propriété que possède l'hexaméthylène amine de se décomposer par réduction en amines homologues inférieures.

Description. — 10 kilogr. d'héxaméthylénamine ou un mélange de formaldéhyde ou d'ammoniaque sont dissous dans 100 litres d'eau. On ajoute 12 kilogr. de paillettes d'étain, puis de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour transformer complètement le métal en chlorure. Cette addition se fait peu à peu à une douce chaleur. Puis on filtre et distille le produit filtré sur de la soude caustique. Ce qui distille est reçu dans une solution d'acide chlorhydrique. Par cette méthode, et avec les proportions indiquées, on obtient de la monométhylamine presque pure. Une réduction plus avancée fournit un mélange de mono et diméthylamine et un peu de triméthylamine.

Procédé électro-chimique de fabrication du phosphore, par Gosselin, ingénieur, 91, faubourg Saint-Martin, Paris. — (Br. 230741. — 10 juin 1893. — 20 septembre 1893.)

Objet du brevet. — L'auteur brevète l'idée de faire électrochimiquement le phosphore en indiquant la possibilité de l'application pratique de ce procédé.

Procédé de préparation des cyanures, par Siepermann, chimiste, à Eberfeld, rep. par Dienaide. — (Br. 230775. — 12 juin 1893. — 20 septembre 1893.)

Procédé nouveau pour l'utilisation des lessives résiduelles de la préparation de la cellulose par les sulfites, par le Docteur Alexandre Mitscherlich, professeur à Fribourg. (Bade), rep. par Thirion. — (Br. 230861. — 15 juin 1893. — 22 septembre 1893.)

Objet du brevet — Procédé consistant à retirer des lessives résiduelles de la préparation de la cellulose au moyen des sulfites, les matières gommeuses et agglutinantes qui existent dans ces lessives à l'état de combinaisons alcalines ou alcalino-terreuses.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on traite par une lessive de chaux caustique à haute température pendant plusieurs heures les lessives sulfitées, puis on dialyse. La durée de la chauffe est de 8 à 40 heures, et la teneur en chaux de la lessive doit être de 1 0/0 environ et marquer 1,05 de densité.

Procédé pour vulcaniser les corps végétaux et particulièrement le bois sous haute ou basse pression d'air avec des gaz soumis à une température élevée, par Grumbacher, rep. par Chassevent. — (Br. 230932. — 17 juin 1893. — 26 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de vulcanisation du bois, consistant à le soumettre à l'action de la chaleur pour en extraire l'eau qu'il contient, puis à lui faire subir l'action de gaz chauffés à une température élevée et soumis à une pression plus ou moins considérable.

Nouvelle composition pour nettoyage, par Schicht, rep par la « Société internationale des Inventions modernes ». — (Br. 230974. — 20 juin 189. — 27 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Produit destiné au nettoyage, et consistant tout simplement en une émulsion d'essence de térébenthine ou de benzine dans un savon gras.

Procédé perfectionné pour décomposer par électrolyse les chlorures métalliques, par la « Société Maxwell Lyte », rep. par Chassevent.— (Br. 231098. 24 juin 1893. — 3 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer électrolytiquement les chlorures métalliques en fusion sous une chambre en forme de cloche dont l'orifice se ferme en se trempant dans du métal fondu qui correspond à la base du chlorure en traitement et résultant en partie de la décomposition du chlorure.

Procédé de préparation de colle de gélatine, par Tessen, à Rostock, rep. par Assi et Genès. — (Br. 231115. — 26 juin 1893. — 3 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer de la colle de gélatine pour bois d'une part, et de la colle de gélatine pour peinture d'autre part, et consistant à mélanger à la première de la soude, de manière à saponifier la matière grasse que contient toujours la gélatine ordinaire, et à la seconde une certaine quantité de savon d'huile de lin.

Description. — Pour la colle de bois, on prend 200 kilogr. de gélatine, on la fait tremper dans 100 kilogr. d'eau jusqu'à ce que cette dernière soit toute absorbée, et d'autre part dans 50 kilogr. d'eau chauffée à 50° R. On verse dans cette solution 3 kilogr. 500 de lessive de soude à 40° B., on chauffe à 70°.

Pour la colle de peinture ; on prend 300 kilogr. de gélatine, 200 kilogr. d'eau chauffée à 70°, on y ajoute 5 kilogr. de lessive de potasse à 40° B., on ajoute cette dernière à la colle dissoute à 70° R. D'autre part, on saponifie faiblement à froid 32 kilogr. d'huile de lin avec 7 kilogr. de lessive de potasse à 50° B. On ajoute ce savon à la gélatine. En additionnant du chlorure de magnésium à cette colle, on obtient un produit qui ne se dessèche pas. On met 100 kilogr. de chlorure de magnésium à la colle, avant d'ajouter le savon de potasse pour les proportions de colle ci-dessus indiquées.

Nouveau procédé de fabrication des chromates, par Massignon. rep. par Coppin. — (Br. 231210. — 29 juin 1893. — 6 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des chromates, consistant dans l'emploi d'un mélange de minerai de chrome, de chaux, de carbonate de chaux, de chlorure de calcium qui est mis dans un four à la température de cuisson de la chaux. Les proportions sont déterminées par la composition du minerai. Le chlorure de calcium doit être en quantité juste suffisante pour que la masse ne fonde pas dans le four, et afin que le minerai plus lourd ne se sépare pas des autres matières.

La quantité de chaux doit être telle qu'elle se combine à tout l'acide chromique, à l'oxyde de fer et à l'alumine ainsi qu'à la silice. Elle doit être, pour la bonne marche de l'opération, en majeure partie carbonatée.

Perfectionnements à la fabrication et à l'emploi des sels d'aluminium. Cert. d'add. au brevet pris le 28 novembre 1892, par Kessler, à Clermont-Ferrand. — (Br. 225903.— 28 juin 1893. 5 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnements au brevet principal, consistant dans la préparation des solutions d'alun de soude destinées à la production de ce sel, à l'état de cristaux transparents, et dans l'emploi du bisulfate de soude pour la préparation de l'alun, et dans la récupération du sulfate de soude en excès.

Description. — On évapore la dissolution d'alun de soude jusqu'à 45°B. et on la laisse refroidir à 16° ou 22°C. Elle se prend d'abord en une masse pâteuse qui se transforme toute seule en cristaux transparents. On peut activer cette cristallisation par addition d'un cristal d'alun. En été, on verse une dissolution d'alun de soude sans trouble de magma, à 40°-45°B. et qui peut être même bouillante, sur des cristaux de cet alun déjà formés et imprégnés de leurs eaux-mères, en ayant soin de remuer et de mélanger assez vivement pour qu'il ne puisse se former aucune partie de magma. On y est aidé par un abaissement favorable de la température provoqué par la fonte des cristaux. On s'arrête avant l'apparition du magma qui se produirait vers 40°, ou si la rapidité avec laquelle on fait le mélange était insuffisante. Aussitôt la température de 22° à 23° obtenue, on verse la solution dans des bacs où elle achève de se prendre.

On peut modifier ces méthodes en introduisant du sulfate de soude en cristaux en poudre très fine dans la dissolution concentrée du sulfate d'alumine.

Pour préparer la dissolution d'alun, on peut employer le bisulfate de soude. Pour cela on dissout du bisulfate de soude dans l'acide sulfurique à 45°-60°B., et cette dissolution sert à attaquer les minerais d'alumine en quantité suffisante pour sa saturation. On peut encore faire dissoudre le bisul-

fate de soude dans une dissolution de sulfate d'alumine. Il se produit de l'acide sulfurique libre que l'on utilise en y dissolvant le produit de la calcination des eaux-mères de plusieurs cristallisations. Pour récupérer le sulfate de soude en excès, on refroidit à 10°C. la solution d'alun suffisamment étendue; l'alun reste en solution tandis que le sulfate de soude se précipite.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

Soudure pour l'aluminium, par Briès (Albert), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 230758. — 10 juin 1893. — 20 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Nouvelle soudure pour l'aluminium, consistant en un mélange de zinc, étain, aluminium et nickel.

Description. — On prend :

Zinc	56 %
Etain	28 %
Aluminium	8 %
Nickel	7 %

La soudure s'emploie sans fondant, en se servant d'un fer à souder en aluminium. On nettoie les surfaces à réunir, on les étame avec la soudure, ou bien on les recouvre d'une couche de cuivre électrolytique, et on les chauffe à 350°-400°, puis on soude.

Perfectionnement dans les procédés de séparation du nickel, par Ch. Bartlett, rep. par Brandon. — (Br. 230801. — 13 juin 1893. — 21 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation du nickel, consistant à fondre le sulfure de ce métal avec du sulfate de soude ou avec des azotates, carbonates, etc., alcalins ou leur mélange. On obtient ainsi un sulfure de nickel formant *les fonds* de la fusion et les autres sulfures *les surfaces* qu'il est facile de séparer. On peut répéter cette opération plusieurs fois.

Dorure sur aluminium, par Gobert, rep. par Bonnet. — (Br. 231208. — 29 juin 1893. — 6 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de dorure à la feuille.

Description. — On emploie pour cela comme matière adhésive le mélange suivant :

Céruse sèche	25 parties.
Céruse à l'huile	25 —
Ocre jaune	25 —
Vernis anglais	25 —

On pulvérise les substances et on les mêle intimement, puis on les étend sur l'aluminium, et l'on place dans une étuve à 40°, et on laisse sécher. On ponce une première couche, puis on applique une seconde couche que l'on ponce aussi, et l'on applique un vernis anglais à polir. On laisse sécher et l'on porte de nouveau la pièce à l'étuve, et on applique la feuille d'or. On polit et passe à l'étuve ; quand la pièce est bien sèche, on applique du bon vernis à polir. Enfin, la pièce étant finie, on ponce, passe au tripoli de Venise, en vue de donner un dernier brillant fixe.

Perfectionnements aux procédés d'obtention des métaux par voie électrolytique, par Stouls, rep. par Fayollet. — (Br. 231174. — 28 juin 1893. — 5 octobre 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la combinaison du procédé Elmore aux procédés similaires, avec un étirage, laminage, battage ou généralement tout travail physique ou mécanique subséquent du métal susceptible d'en effectuer la transformation moléculaire, et de lui donner à l'excès toutes les qualités qui caractérisent le métal en traitement.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES.

Procédé de préparation de matières colorantes basiques ou de leurs sulfos, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — (Br. 230092. — 8 juin 1893. — 17 septembre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de matières colorantes basiques, consistant à condenser les dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires ou leurs sulfoconjugués, avec la naphtylènediamine substituée dans la position 1 : 3, ou leurs sulfos, ou avec les polyamidonaphtalines substituées, contenant une ou deux fois le groupement AzHR = 1 : 3 ou leurs sulfos. 2°) A remplacer les dérivés nitrosés employés dans le procédé de la précédente opération par les para-azodérivés que l'on obtient par combinaison des dérivés diazoïques des amines de la série de la benzine ou de la naphtaline avec les amines primaires, secondaires ou tertiaires de la série de la benzine ou de la naphtaline ou par les sulfoconjugués de ces para-azodérivés. 3°) A transformer les matières colorantes basiques en sulfoconjugués.

Description. — Exemple I : Production de l'acide *diphénylnaphtylènediaminesulfonique.* On chauffe 100 kilogr. d'acide α-naphtylène-ε-disulonique avec 300 kilogr. d'aniline et 100 kilogr. de chlorydrate d'aniline à 150-170°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, soit pendant 8 à 10 heures. Puis on ajoute un excès d'alcali, et l'on distille l'excès d'aniline, puis l'on précipite l'acide sulfonique par l'acide chlorhydrique. L'acide se présente sous forme de flocons bruns jaunâtres.

Production de matière colorante. — Exemple I : On dissout 6 kilogr. 700 de ditolylnaphtylènediamine dans 30 kilogr. d'alcool, puis on ajoute 5 kil. 500 de chlorhydrate de nitrosodiméthylamine, et l'on chauffe au bain-marie, jusqu'à disparition du nitrosodérivé, et on sépare la matière colorante comme à l'ordinaire.

Exemple II : On chauffe à 80°-100°, 7 kil. 800 d'acide diphényl-α-β_2-naphtylènediamine-α_4-disulfonique, 9 kilogr. d'acide benzèneazophényl-α-naphthylamine-α_4-sulfonique et 50 kilogr. d'acide acétique concentré additionné d'acétate de sodium. On sépare le colorant par les méthodes connues.

Préparation de matières colorantes nouvelles teignant sans mordants, par VIDAL, Place Saint-Jean, à Valence (Drôme). — (Br. 231118. — 1er juillet 1893. — 6 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières colorantes nouvelles teignant sans mordants, et consistant à chauffer les diphénols avec un sel ammoniacal ou d'amine et du soufre, soit du sulfure d'ammonium ou d'amine. Les colorants varient suivant les proportions des mélanges et de la température.

Il y a encore un certificat d'addition au précédent brevet (no 231188), consistant à revendiquer aussi l'emploi de la quinine et de la quinonamide.

Procédé de préparation de matières colorantes tirant directement sur coton, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (B. 231037. — 22 juin. — 2 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en la préparation des azodérivés, par l'action des tétrazos des paradiamines dans n'importe quel ordre, sur une molécule d'un mono ou polysulfoconjugué de la naphtylamine, sur le naphtol, l'amidonaphtol, la dioxynaphtaline et 1 molécule de para-xylidine, l'ortho-amidophénoléther, le m-amidophénoléther, l'o-amido-p-crésoléther, le m-amidocrésoléther. 2o) Production sur la fibre de coton, de colorants polyazoïques, consistant à tremper les tissus dans un bain des colorants indiqués, et ensuite à les mettre dans une solution de nitrate de soude, et enfin dans un bain développateur constitué par une dissolution alcaline de phénols amines, etc.

Procédé de fabrication de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide gallique et des composés analogues teignant avec mordants métalliques, par la « SOCIÉTÉ ROD-GEIGY », rep. par Armengaud jeune. — (Br. 230937. — 17 juin 1893. — 26 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de matières azoïques dérivées de l'acide gallique, consistant à faire réagir le paramidophénol sur le nitrite de soude, puis le dérivé azoïque obtenu sur l'acide gallique.

Description — Exemple : On dissout 21 kil. 500 de paraamidophénol dans 300 litres d'eau, contenant 30 kil. d'acide chlorhydrique à 21°B. puis on diazote au moyen de 14 kil. de nitrite de soude que l'on maintient à 0°. La liqueur obtenue est versée dans une solution de 38 kil. d'acide gallique dissous dans 300 litres d'eau, et 60 litres d'ammoniaque à 22° p. c. Le liquide devient brun très foncé. On laisse reposer, on sature avec 150 kil. d'acide acétique à 40 °/o. On précipite ensuite la matière colorante par le sel marin. C'est une poudre brune foncée qui se dissout facilement dans l'eau bouillante en couleur jaune et qui se transforme en rouge brun par addition d'alcali. La même couleur est obtenue sur laine et sur coton mordancé au chrome.

Procédé de fabrication de dérivés de la β-naphtoquinone et de la β-napthohydroquinone. — Cert. d'addition au brevet pris le 6 février 1893, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 227675. — 20 juin 1893. — 29 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à remplacer dans le brevet principal les dérivés nitrosés des amines secondaires et tertiaires en présence d'hyposulfite de soude, par les dérivés nitrosés de la m-oxyaniline, ou de la m-oxy-o-toluidine alcoylée, etc. En combinant ces derniers dérivés avec les sulfoconjugués de la β-naphtohydroquinone, on arrive à des colorants pareils à ceux indiqués précédemment, et contenant au lieu d'un atome de soufre liant le noyau benzénique au noyau naphtolinique, un atome d'oxygène. Les colorants ainsi obtenus teignent la laine mordancée au chrome en nuances bleues pures, et se distinguent de même par une résistance très grande à la lumière et au foulon.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 227675. — 18 juillet 1893. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les acides paraphénylènediaminethiosulfoniques alcoylés de la formule générale.

$$C^6H^4 = AzH^2 - S - SO^2H$$

avec la β-naphtohydroquinone, l'α-amido-β-naphtol ; le β-amido-α-naphtol ou leurs sulfoconjugués ou leurs dérivés carboxylés.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS.

Teinture de la soie et des fibres analogues avec des couleurs absolument résistantes aux acides, au savon, à la lessive, en employant du déhydrothiotoluidinesulfonate de sodium, primuline du commerce employée jusqu'ici pour teindre le coton. par RUSCONI frères, à Milan (Italie), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 230600. — 5 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture de la soie au moyen du déhydrothiotoluidinesulfonate de sodium, ou primuline du commerce, consistant à passer la soie dans un bain de colle de poisson, puis dans un bain acide, ensuite dans un nouveau bain mordant (A), puis successivement dans un bain (B) pour la diazotation et enfin dans un dernier bain développateur (C), à base de phénols amines, etc.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on commence par passer la soie dans une solution de colle commune de poisson à 8 grammes par litre d'eau ; la température ne doit pas dépasser 20°C. et l'immersion est d'une heure. On tord alors avec force, et on passe dans un bain accidulé par l'acide chlorhydrique. On plonge ensuite la soie dans un bain mordant (A) ,on tord, lave et tord de nouveau. Puis, on diazote au bain (B), qui doit être maintenu constamment froid par de la glace ajoutée au bain. Après des lavages soignés, on développe dans le bain (C) maintenu froid. On lave avec grand soin, et ravive par l'acide acétique, et après ravivage, on peut appliquer un savonnage.

A) *Bain mordant pour teintes légères.* — Le bain devra être composé d'eau et de savon seulement,

à une température presque tiède. L'immersion doit durer le moins possible et être faite avec le plus grand soin.

Pour les teintes moyennes, le même bain peut servir, chauffé à 50°.

Pour les teintes foncées, on prend de 0 à 15 °/₀ de chlorure de sodium et de 0 à 15 °/₀ de chlorure d'ammonium du poids de la soie, et on emploie des cuves de cuivre. La durée d'immersion est de une heure à la température de 100° C.

B) *Bain de diazotation.* — Ce bain est composé de 0 à 8 grammes de nitrite de soude et de 0 à 4 grammes d'acide acétique ou chlorhydrique ou sulfurique pour 1 000 grammes d'eau. Après diazotation, on développe la couleur. Pour cela, on emploie les amines, diamines, phénols, etc. En additionnant de safranine véritable, on peut obtenir des teintes avec addition de bleu. Les combinaisons binaires et ternaires des produits de développement augmentent avec la variéte des nuances qui sont modifiées par l'ordre d'application des développateurs.

C) *Bain développateur.* — Ainsi, on peut composer un bain avec 50 °/₀ de β-naphtol et 50 /₀ de résorcine. La couleur obtenue avec ce mélange sera rougeâtre si on ajoute d'abord le β-naphtol, puis la résorcine ; en intervertissant l'ordre des produits, on obtiendra une nuance grisâtre, le mélange donnera une couleur moyenne.

Procédé pour l'application sur tous les filés de coton, lin, ramie, destinés aux tissages, de différents produits ayant pour but de leur donner une apparence soyeuse, par Jacob, 5 *bis*, rue Martel, Paris. — (Br. 230798. — 13 juin 1893. — 20 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les filés dans une solution de collodion. Il comprend trois opérations successives, l'une consistant à faire la solution destinee à fixer le collodion, et à y plonger les filés, la seconde à tremper les filés dans un collodion fluide, et la troisième dans un collodion épais.

Description. — Le produit servant à cette application s'obtient en faisant dissoudre dans 1 litre d'esprit de bois à 90°, 10 grammes d'α-naphtoldisulfonate de sodium (sel K), puis à distiller la dissolution. Le liquide récupéré a la propriété des dissolvants du collodion. Les filés de coton imprégnés de ce liquide fixent le collodion d'une façon uniforme. Lorsque l'on a plongé dans ce dissolvant la marchandise, on la passe ensuite dans un collodion fluide, puis dans un collodion épais.

Procédé pour le blanchissage et l'apprêt des rideaux, tulles, mousselines et autres tissus légers, par Liraud Garoby, rep. par Chassevent. — (Br. 230695. — 8 juin 1893. — 17 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de blanchissage et d'apprêt pour tissus légers, consistant d'abord à passer les marchandises dans de l'eau chaude pour enlever l'apprêt ; puis, à les tremper dans une lessive additionnée de résine (colophane). Après séchage, le tissu est soumis à un nouvel apprêt constitué par du sulfate d'alumine, de la paraffine et de la glycérine. On ajoute aussi un peu de kaolin ou du sel de zinc.

Teinture en noir fixe des matières fibreuses, par Amend, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 230811. — 13 juin 1893. — 21 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fibres par une solution chlorhydrique ou oxalique d'acide chromique, pour le tremper ensuite dans une solution d'une amine.

Description. — On fait une solution de 20 grammes d'acide chromique et 30 grammes d'acide chlorhydrique, avec une quantité d'eau suffisante à une température de 20° à 30° C. pour l'immersion complète de 500 grammes de laine. On enlève ensuite l'excès de liquide, et quand cette opération est terminée, on trempe dans une solution d'une amine, toluidine, aniline, etc., faite avec 50 grammes d'amine par 500 grammes de laine ou une quantité correspondante d'un sel de l'amine employée et d'un oxyde métallique ; le sulfate ferrique donne de très bons résultats. Une fois une certaine nuance obtenue, on expose à 80° C. La couleur est noir foncé.

Nouvel apprêt pour matières textiles, par « Francisque Voland et Cᵉ », rep. par Assi et Genès. — (Br. 230898. — 16 juin 1893. — 26 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Apprêt à base de fulmicoton, d'huile de ricin et d'éther.

Description. — On mélange ensemble fulmicoton, 7 à 10 parties ; huile de ricin, 9 à 10 parties ; éther absolu, 80 parties.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC.

Procédé de fabrication de la gomme laque vulcanisable et son application, par Gentzsh, Goldschmidt et von Scanavi. — (Br. 230568. — 3 juin 1893. — 12 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de la laque orange graduellement jusqu'à 400° environ. Il distille une substance huileuse volatile. Le résidu qui reste mou est vulcanisable. On peut faciliter cette opération, en ajoutant en faible quantité des produits tels que l'huile d'aniline, l'anthracène, etc.

Perfectionnements dans le traitement ou la préparation de la gutta-percha et du caoutchouc destinés aux divers usages, par Hutchison, rep. par Brandon. (Br. 230868. — 25 juin 1893. — 5 octobre 1892.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un nouveau corps le « *lanichol* » provenant des graisses récupérées comme sous-produits de la manufacture de la laine que l'on mélange de gutta et autres.

Description. — On prend par exemple :

Gutta	50 parties.
Caoutchouc	30 —
Lanichol	20 —

Nouveau genre de vernis, par Theil et Schmitzek, rep. par Chassevent. — (Br. 229732. — 29 avril 1893. — 2 août 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un vernis imperméable à l'huile, consistant dans l'emploi de la résine de gaïac comme base.

Description. — On prend :

Alcool à 94 0/0 et dénaturé	3 litres.
Résine de gaiac	125 grammes.
Benjoin (de préférence de Sumatra)	125 —
Gomme laque (laque rubis)	30 —
Huile de lin	150 —
Benzine	30 —

Procédé pour désulfurer les huiles minérales, par J.-B. Huston, à Cleveland (Ohio). — (Br. américain 486406. — 15 novembre 1892.)

On distille le pétrole et dirige les vapeurs mélangées de vapeur d'eau surchauffée dans une enceinte fortement chauffée ; à température convenable l'eau agit sur les composés sulfurés de l'huile brute et les détruit avec formation d'hydrogène sulfuré.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — SAVON. — PARFUMERIE.

Procédé pour obtenir à froid des graisses consistantes et demi-consistantes, par Pommerhanz et Zacher, à Vienne (Autriche), rep. par Bœttcher. — (Br. 230508. — 1er juin 1893. — 11 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation destiné à obtenir des graisses consistantes et demi-consistantes, par l'emploi de suint, d'huile minérale ou végétale additionnés ensuite de carbonate alcalin.

Description. — On mélange environ 20 parties de graisse de suint avec 80 parties d'huile minérale, d'œillette, d'olive, ou bien de résidus de pétrole, on pourra ajouter aussi d'autres matières grasses végétales, animales ou diverses huiles minérales. A ce produit bien mélangé, on ajoutera 3 parties de carbonate de soude pour 80 parties de substance grasse et on mélangera intimement. On colorera avec de l'huile de palme et de l'ocre., etc.

Procédé de préparation de suint clair, par Kleemann, rep. par Assi et Genès. — (Br. 230579. — 3 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procedé d'obtention d'un suint clair, consistant à précipiter les matières gélatineuses et albumineuses qui colorent le suint, par leur décomposition au moyen d'un précipitant approprié, tel que ceux qui sont connus.

Description. — On dissout le suint dans la benzine, puis on ajoute 2 0/0 environ du précipitant. Après agitation, on additionnera d'alcool dans la même proportion. On laisse ensuite reposer, puis on décante et vaporise la benzine. Pour obtenir du suint neutre, on traite la solution benzénique de suint par une solution alcaline, et l'on obtient une liqueur benzénique de suint neutre que l'on évapore.

Procédé ou mode de traitement des huiles de graines, de coton, de lin, et autres huiles végétales, par Scollay, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 230633. — 6 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les huiles, tant qu'elles dégagent des vapeurs plus lourdes que l'air ; les huiles ainsi traitées sont blanchies et rendues visqueuses.

Perfectionnement aux méthodes d'épuration des huiles végétales, par Scollay, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 230634. — 6 juin 1893. — 15 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des huiles végétales, consistant à les soumettre à l'action de la chaleur, en leur faisant traverser une couche de sable maintenue à une température élevée.

Description. — Soit par exemple à épurer de l'huile de lin. On dispose un réservoir contenant l'huile à traiter à une hauteur convenable. Dans ce réservoir descend un tube d'environ 25 millimètres de diamètre, traversant un bain de sable, ou quelque autre dispositif permettant d'obtenir une température uniforme et régulière. L'huile s'écoule du réservoir d'une manière continue pendant qu'elle reste sous pression, et se clarifie en passant à travers le bain de sable à une température de 6,15 à 6,90° Fahrenheit. L'huile perd rapidement cette température élevée, après quoi elle est conduite à un réservoir de dépôt maintenu à une température d'environ 150° Fahrenheit. Ce procédé consiste donc à exposer l'huile à une température à laquelle elle perd sa couleur naturelle, puis à abaisser sa température avant qu'elle ait repris sa couleur primitive.

Musc artificiel, par Mallmann, rep. par Josse. — (Br. 231061. — 23 juin 1893. — 2 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du musc artificiel au moyen des produits de la décomposition, ou mieux de la deshydratation du camphre par le chlorure de zinc. Ces produits sont ensuite transformés en dérivés nitrés.

Description. — On enlève au camphre une molécule d'eau au moyen du chlorure de zinc fondu ou de l'anhydride phosphorique. Les produits de la réaction sont soumis à la distillation fractionnée. On recueille à part ce qui passe de 180° à 230°. Le liquide rectifié sur du chlorure de calcium est

mélangé à un volume d'alcool amylique de fermentation. La solution est introduite peu à peu dans 5 fois son poids d'un mélange de une partie d'acide sulfurique de Nordhausen et 7 parties d'acide sulfurique à 66°. Après une agitation de 3 ou 4 heures, on dilue le liquide dans l'eau, puis on neutralise par le carbonate de soude, et on agite de nouveau le liquide avec de l'alcool amylique. On sépare ensuite la dissolution amylique par décantation, on agite avec de l'acétate de plomb, on décante la partie surnageante jaunâtre, puis on évapore à une douce chaleur. Le produit amorphe obtenu est traité par 12 parties d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe 3 heures à 80°, puis on verse dans de l'eau froide; le produit précipité est recristallisé et purifié dans l'alcool, et exhale l'odeur du musc naturel.

PAPETERIE. — PATES & MACHINES A PAPIER.

Procédé pour transformer la matière agglutinative réstant comme résidu dans la fabrication de la cellulose au sulfite en marchandise vénale, par Dr RUDOLPH DE NEUFVILLE, professeur de chimie à la *Société de physique*, à Franckfort-sur-Mein. — (Br. 229469. — 15 avril 1893. — 18 juillet 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1°, à dessécher les lessives résiduelles à une température ne dépassant pas 100° 2°, à ajouter au produit une certaine quantité d'eau, à filtrer, pour éliminer les matières insolubles et obtenir une préparation se dissolvant sans laisser de résidu. — 3° A décolorer la matière agglutinative par des agents réducteurs tels que l'acide sulfureux, puis par la poudre de zinc à une température de 80 à 100°.

Perfectionnements relatifs à la production de la pulpe par des matières végétales, par DENISON ET PALMER, rep. par Chassevent. — (Br. 229794. — 2 mai 1893. — 4 août 1893).

Objet du brevet — Procédé consistant à traiter les matières végétales ligneuses ou autres par une solution alcaline contenant un peu de nitrate, de manière à les transformer en pulpe cellulosique.

La matière à traiter est recouverte d'une solution que l'on peut appeler une solution alcaline, d'un nitrate consistant dans un alcali caustique qui est de préférence de la cendre et de la chaux carbonatée ou de la soude, et dans une certaine quantité d'acide nitrique, le tout dissous dans l'eau.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on prend les proportions suivantes des différents éléments. A une solution marquant 7° Bé, on ajoute 28 gr. d'acide nitrique par 4 kilogr. 800 de solution alcaline. On chauffe sous pression de 85 à 90 kil. et on réduit ainsi en pulpe, en une heure, les éclats de bois de sapin que l'on a ajoutés. Si on emploie de la paille, une solution de 1° à 2° Bé. suffit. On y ajoute la plus petite quantité possible d'acide, soit 1 p. pour 300 p. de solution. On peut avec ces proportions, réduire en pulpe en 4 heures, sous une pression de 30 kilogr. environ.

Procédé de fabrication de papier cuir-mou sur la machine même, par la Société « GŒPPINGER. PAPIER FABRIK G. KURM, rep. par Blétry. — — 31 mars 1893. — 28 juin 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre souple comme du cuir les papiers ou cartons en matière première quelconque pendant leur fabrication, même sur la machine à papier, en les imprégnant convenablement, de préférence avant leur passage dans la dernière presse humide, avec de la glycérine, ou un mélange d'eau et de glycérine, ou un autre corps facilement soluble, ou encore avec un mélange de ces matières. L'imprégnation peut aussi se faire avec des huiles solubles dans l'alcool ne séchant pas, telles que l'huile de ricin, de marronniers, de noix de Para, etc.

Description. -- Pour réaliser ce procédé, la méthode la plus avantageuse consiste à tremper le papier en question dans un mélange d'eau et de glycérine marquant 7° Bé.

Procédé pour débarrasser le papier imprimé de noir d'imprimerie, par HORST, rep. par Blétry. — (Br 230832. — 13 juin 1893. — 22 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'enlever sur le papier les maculatures ou taches d'encre d'imprimerie, de manière à pouvoir transformer le papier en une pâte claire.

Description. — Pour cela, on traite le papier taché par de la benzine ou du pétrole. Puis, quand la tache est amollie, on la traite par une solution étendue de soude à 5 °/₀ (5 kilogrammes de soude pour 100 kilogrammes de papier). On pilonne ensuite le tout et enfin on fait bouillir, puis on lave et on traite pendant douze heures dans une solution à 5 °/₀ d'hyposulfite de chaux. La maculature est complètement enlevée, et la pâte est très blanche.

PHOTOGRAPHIE.

Papier héliographique donnant différentes reproductions en traits noirs sur fond blanc par un simple lavage à l'eau comme pour le papier au prussiate, par ROLLAND, rep. par Delpey. — (Br. 230531. — 6 juin 1893. — 11 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sensibiliser son papier au recto suivant les procédés connus, puis à enduire le verso d'une dissolution d'acide gallique qui, une fois fixé sur le papier, est lui-même recouvert par une mince couche de paraffine. Après le temps de pose, cette épreuve est placée dans l'eau, qui entraîne l'acide gallique et la paraffine (?) et forme ainsi le bain de développement et de fixage.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de carbonates alcalins et de chlore. — 2me addition au brevet 61621, par F. M. Lyte, à Londres. — (Br. allemand L. 8300. — 16 août 1893. — 4 décembre 1893.

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet 61621 pour la préparation de carbonates alcalins et de chlore, consistant à employer pour la décomposition de l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique produit par l'action d'un courant d'air chaud et de vapeur d'eau, sur un mélange de nitrate alcalin et d'oxyde de fer, suivant le procédé de la demande de brevet L. 8281.

Description. — Pour la bonne marche du procédé, il est essentiel d'obtenir un mélange bien intime d'oxyde de fer et de nitrate alcalin, de manière à ce que la masse reste solide et poreuse, sans fusion superficielle, à la température de réaction. A cet effet, on ajoute l'oxyde de fer à la solution de nitrate à évaporer, et l'on sèche en agitant fréquemment. La masse ainsi obtenue reste poreuse lorsqu'on la traite par le courant d'air et de vapeur d'eau surchauffée qui en déplace l'acide nitrique.

Si l'on emploie l'oxyde de fer sous forme de réalgar, les proportions convenables sont de deux parties environ de cet oxyde, pour une partie de nitrate de sodium. Ces proportions varieront dans la pratique, suivant l'état d'aggrégation physique de l'oxyde employé ; de toute manière, il faut qu'il y en ait une quantité suffisante pour empêcher la masse de fondre.

L'excès d'oxyde de fer a, d'un autre côté, l'avantage d'abaisser la température de réaction et d'augmenter ainsi le rendement en acide nitrique.

Le mélange d'air et de vapeur d'eau doit être chauffé à une température voisine de celle du mélange de nitrate et d'oxyde, c'est-à-dire au rouge naissant environ.

Procédé de préparation d'acide carbonique pur, par H. S. Elworthy, H. Lane et J. Pullmann, à Londres. — (Br. anglais, 12155. — 30 juin 1892.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide carbonique par l'action des oxydes métalliques sur le charbon.

Description. — Nous obtenons l'acide carbonique en chauffant dans une cornue un mélange intime de charbon et d'un oxyde d'un métal lourd, comme l'oxyde de fer ou de cuivre. Le gaz produit contient une certaine proportion d'oxyde de carbone, que l'on transforme en gaz carbonique, en faisant passer le mélange dans une seconde cornue contenant des substances oxydantes, de l'oxyde de cuivre, par exemple, ou une dissolution sulfurique de permanganate de potassium. Le métal réduit est réoxydé par un courant d'air ou de vapeur d'eau, et dans ce dernier cas, on obtient comme produit accessoire, de l'hydrogène, que l'on peut utiliser pour le chauffage partiel de l'appareil. L'oxyde régénéré est mélangé à une nouvelle quantité de charbon, et ainsi de suite.

Procédé de préparation de chlorure ferrique, par H. Kidd, à Manchester. — (Br. anglais, 12985. — 15 juillet 1892.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de solutions de chlorure ferrique, consistant à mettre en suspension dans une solution de chlorure de calcium, de l'oxyde ou de l'hydrate d'oxyde ferrique, et à traiter la bouillie formée par de l'acide sulfurique ou un sulfate acide.

Description. — Dans une solution concentrée de chlorure de calcium, on met en suspension du peroxyde de fer, ou mieux de l'hydrate de peroxyde. En ajoutant une quantité équivalente d'acide sulfurique, on forme du sulfate de chaux insoluble, et l'acide chlorhydrique mis en liberté dissout le fer à l'état de perchlorure, qu'on sépare par lixiviation.

Procédé de préparation d'alcali caustique, d'acide nitrique et d'oxyde de fer, par le Dr G. Lunge, professeur à l'Ecole Polytechnique de Zurich, et P. M. Lyte, à Londres. — (Br. allemand L. 8281. — 9 août 1893. — 4 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcali caustique, d'acide nitrique et d'oxyde de fer, consistant à chauffer un mélange de nitrate alcalin et d'oxyde de fer, et à décomposer le ferrite alcalin par l'eau ; la décomposition du nitrate est favorisée par l'action combinée de la vapeur d'eau et de l'air surchauffé, sur le mélange de nitrate alcalin et d'oxyde de fer.

Description.— On prépare un mélange intime de nitrate alcalin et d'oxyde de fer. Celui-ci doit être en quantité suffisante pour empêcher la masse de fondre, et la maintenir dans un état de porosité tel, que le mélange de vapeur d'eau et d'air surchauffé ait accès dans toutes ses parties. Il importe d'ailleurs, et c'est à quoi l'on arrive en employant l'oxyde de fer en excès, que les vapeurs nitriques qui se dégagent soient mélangées le moins possible d'oxydes inférieurs de l'azote qui ne repassent pas aisément à l'état d'acide nitrique.

Le courant d'air et de vapeur d'eau doit être surchauffé pour ne pas refroidir la masse ; il convient donc de le porter à la température du rouge sombre avant de l'injecter sur le mélange de nitrate et d'oxyde de fer. La quantité de vapeur est réglée de manière à ne pas affaiblir inutilement l'acide nitrique, condensé dans une tour de Lunge, ou dans tout autre appareil analogue ; l'air doit toujours être en excès pour réduire au minimum la perte en oxydes inférieurs de l'azote.

Le produit de la réaction est un ferrite de sodium avec excès d'oxyde de fer ; il ne contient que des traces de nitrate ou de nitrite alcalin. On le décompose par l'eau chaude, qui le scinde en hydrate alcalin et oxyde de fer. La lessive d'alcali caustique est évaporée comme d'habitude pour produire l'hydrate solide. L'oxyde ferrique récupéré sert indéfiniment à de nouvelles opérations.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques et de sels basiques de plomb, par le Dr G. Lunge, professeur à l'Ecole Polytechnique de Zurich, et C. H. Maxwell Lyte, à Londres. — (Br. allemand L. 8282. — 9 août 1893. — 4 décembre 1895.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcalis caustiques et de sels basiques de plomb, consistant à précipiter une solution de nitrate de plomb par un sel alcalin, en présence d'alcali libre, et à dédoubler le nitrate alcalin obtenu, d'après le procedé de la demande de brevet L. 8281, en acide nitrique et alcali caustique.

Description. — La litharge obtenue par calcination du plomb d'œuvre brut est dissoute dans l'acide nitrique. On élimine le cuivre ou l'argent en délayant dans la solution du nitrate du plomb très divisé qui déplace ces métaux, lesquels se rassemblent au fond du vase, en boue, avec l'excès de plomb employé. Ce moyen de purification rend inutile un raffinage préalable du plomb, et permet la mise en œuvre de plomb brut; toutefois, cette circonstance n'est qu'accessoire et l'on peut tout aussi bien, quoique avec moins d'avantages au point de vue économique, partir de litharge provenant de plomb raffiné.

Pour précipiter à l'état de carbonate basique la solution de nitrate de plomb pur, obtenue d'après le paragraphe précédent, on y ajoute un mélange en proportions convenables de soude caustique et de soude carbonatée. La céruse se sépare, et il reste une solution de nitrate de sodium. Les proportions relatives de carbonate et de soude caustique donnant une céruse de la composition des meilleures marques commerciales sont de 67 du premier sel pour 33 de soude caustique Na OH. Ces proportions n'ont rien d'absolu, et peuvent varier dans un sens ou dans l'autre, suivant le résultat que l'on veut obtenir.

La précipitation est complète à froid ; mais il peut être avantageux, dans la pratique, de hâter la réaction en chauffant la liqueur. Le précipité formé dans ces conditions est plus dense, et se rassemble mieux.

La solution de nitrate de sodium séparée par décantation ou filtration, est évaporée à sec, soit telle quelle, soit après addition d'oxyde de fer en quantité convenable pour la décomposition du nitrate à la chaleur du rouge naissant, sous l'action combinée de la vapeur d'eau et de l'air surchauffé.

Procédé pour la préparation du noir de fumée au moyen des hydrocarbures, par A. Schneller et W. F. Wisse, à Amsterdam. — (Br. allemand S. 8514. — 7 janvier 1893. — 27 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de noir de fumée au moyen d'hydrocarbures, consistant à soumettre ceux-ci à l'action d'un courant électrique à haute tension (plus de 10.000 volts) dont les pôles plongent dans l'hydrocarbure à une faible distance l'un de l'autre. Le carbone déposé est séparé des autres produits de décomposition dissous dans l'hydrocarbure au moyen du filtre-presse.

Description. — Les deux pôles du circuit où passe un courant à haute tension, 10,000 à 40,000 volts, sont plongés dans la masse de l'hydrocarbure à une très courte distance l'un de l'autre. Le courant se forme à travers l'intervalle qui sépare les rhéophores, et, sous l'action de la décharge et de la haute température, l'hydrocarbure se décompose. Suivant la tension du courant et l'écartement des pôles, le courant passe à intervalles plus ou moins rapprochés. Au fur et à mesure que le charbon produit par l'électrolyse se dépose entre les deux pôles, les intervalles entre les décharges deviennent de plus en plus courts, et lorsque le charbon remplit l'espace entre eux, le courant paraît être continu.

Le produit est recueilli de temps à autre au filtre-presse , ou au filtre à vide.

Procédé de préparation du carbure de silicium cristallisé, par E. G. Acheson, à Monongahela City (Etats-Unis. — (Br. allemand A. 3247. — 15 octobre 1892. — 4 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un carbure de silicium cristallisé, consistant à soumettre à la haute température produite par le passage du courant électrique, un mélange de substance carbonée (coke), d'acide silicique ou d'un silicate (silicate d'alumine ou de chaux), additionné ou non d'un fondant. Pour augmenter la conductibilité du milieu, on peut interposer un noyau de graphite entre les électrodes.

Description. — Une substance carbonée quelconque, de préférence du carbone aussi pur que possible, comme le coke, le charbon de cornue, etc., est mélangée de silice ou d'un silicate en proportion convenable. Ce melange est soumis pendant un temps assez long à l'action d'un courant de haute tension. Il est avantageux d'ajouter une certaine proportion de fondant, sel marin ou autre sel analogue.

Le nouveau produit peut être employé, comme substitut de l'égrisée (poudre de diamant), pour la taille des pierres dures et à la confection des baguettes pour lampes à arc (1).

Procédé de préparation de blanc de plomb, par E. Wallner, professeur de chimie à New-York. — (Br. allemand W. 9361. — 26 juillet 1893. — 20 novembre 1898).

Objet du brevet. — Procédé pour la préparation du blanc de plomb au moyen de minerai de plomb carbonaté, consistant à précipiter les solutions obtenues, en chauffant ces minerais avec de l'acétate d'ammoniaque par la solution de carbonate d'ammoniaque résultant de la condensation des vapeurs dégagées, par la double décomposition à chaud du carbonate de plomb naturel et de l'acétate d'ammoniaque.

Description. — Dans un récipient approprié, on chauffe une solution d'acétate d'ammoniaque avec le carbonate de plomb naturel broyé en poudre fine. La condensation des produits volatils fournit une solution de carbonate d'ammoniaque. Le produit non volatil est une solution neutre ou basique,

(1) Voir la description complète du carborundum, dans l'année 1893 du *Moniteur Scientifique*, p. 903.

suivant les proportions des substances mises en réaction, d'acétate de plomb. Les parties insolubles formées par la gangue du minerai sont séparées par décantation ou filtration.

En mélangeant la dissolution filtrée avec la liqueur de carbonate d'ammoniaque condensée, on provoque la formation d'hydrocarbonate de plomb, et l'on reforme, par double décomposition, une solution d'acétate d'ammoniaque prête à servir à de nouvelles opérations.

La température à laquelle on opère la double décomposition entre les liqueurs d'acétate de plomb et de carbonate d'ammoniaque n'est pas indifférente; plus elle est élevée, et meilleur est le produit au point de vue des qualités commerciales. Les proportions de matières premières à employer varient avec la teneur du minerai en plomb. Elle peut être calculée d'après les équations théoriques, qui exigent pour 207 parties de plomb, 154 parties d'acétate neutre d'ammonium. La concentration la plus favorable de la dissolution de ce sel est de 0 kil. 500 de $C^2 H^3 O^2 AzH^4$ pour 4 litres 500 d'eau.

Les substances sont chauffées dans une marmite reliéee à un condensateur, à l'ébullition ménagée. La réaction est achevée lorsque les 2/3 environ du liquide ont distillé.

Aggloméré manganique pour l'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique, par Ferdinand Fanta, à Londres. — (Br. allemand F. 6337. — 7 janvier 1893. — 16 novembre 1893.)

Objet du brevet.— 1° Aggloméré pour l'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique, composé de manganate et d'hydrate alcalin, ce dernier ayant pour but d'empêcher la fusion de la masse par la vapeur d'eau, lors de l'expulsion de l'oxygène absorbé.

2° Procédé de préparation de la masse définie au § 1 ci-dessus, consistant à additionner une lessive alcaline caustique de manganate alcalin, à évaporer et chasser les dernières portions d'eau par un courant d'air chaud.

Description. — Le manganate de sodium commercial est délayé en bouillie épaisse dans de l'eau où l'on a dissous au préalable 5 à 8 °/₀ de soude caustique. Ce mélange est porté sur un tamis formant faux fond, d'une cornue que l'on chauffe doucement, en même temps qu'avec une pompe on extrait les vapeurs qui se dégagent. En chauffant avec précaution, on dessèche la masse sans l'amener à fusion. A ce moment, on chauffe plus fort, et l'on fait arriver dans la cornue sous le tamis, de l'air atmosphérique que l'on comprime jusqu'à la pression de 1 atmosphère.

On pousse la température peu à peu jusqu'au rouge franc. La masse préparée par cette méthode supporte cette haute température sans fondre ; elle reste poreuse et se trouve ainsi spécialement appropriée pour la production de l'oxygène. Lorsqu'on expulse l'oxygène absorbé par la vapeur d'eau, l'excès d'alcali absorbe l'humidité, de telle sorte que la masse n'arrive pas à fusion et ne coule pas le long des parois de la cornue. La porosité de la masse favorise d'ailleurs les échanges d'oxygène.

Procédé de préparation synthétique de l'ammoniaque, par P. R. de Lambilly, à Nantes. — (Br. allemand L. 8182. — 21 juin 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation synthétique de l'ammoniaque, par l'action réciproque de l'azote, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau en présence de substances qui agissent par contact, caractérisé par l'adjonction au mélange gazeux, de gaz carbonique qui fixe l'ammoniaque formée, à l'état de bicarbonate ou de formiate.

Description. — Le procédé repose sur la propriété de l'ammoniaque ou de l'hydrate d'ammonium de former des sels avec les acides ou les anhydrides d'acide. L'ammoniaque, dans ce cas, se comporte comme une base énergique.

Le bicarbonate ou le formiate d'ammoniaque dégagent par leur formation à partir des éléments, une quantité de chaleur qui dépasse de plus de 20 calories celle qui se produit par l'union des éléments pour engendrer l'hydrate d'ammonium. Cette circonstance indique l'avantage que l'on peut tirer de la préparation directe de ces sels au moyen de l'azote libre. Cette préparation est d'ailleurs facile à réaliser, puisqu'il suffit de produire l'ammoniaque, en présence d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, anhydrides des acides formique et carbonique. Les réactions à réaliser sont :

$$Az + H^3 + CO^2 + H^2O = CO \left\langle \begin{matrix} OAz\,H^4 \\ OH \end{matrix} \right.$$

$$Az + H^3 + CO + H^2O = H\,CO^2\,Az\,H^4$$

ou bien :

$$2Az + 8H + 2CO^2 + H^2O = CO \left\langle \begin{matrix} OAz\,H^4 \\ OH \end{matrix} \right\} + H\,CO^2\,Az\,H^4$$

De fait, ces réactions se produisent lorsque les constituants, azote, vapeur d'eau et gaz d'eau (mélange d'hydrogène, de CO, et de CO^2), sont amenés au contact de certaines substances poreuses, comme la pierre ponce, le charbon de bois, le noir animal, surtout lorsqu'il sont platinés. Elles se produisent même à froid, en présence de noir ou d'éponge de platine. Elles sont toutefois plus actives à des températures voisines des points de dissociation des sels, c'est-à-dire vers 40-60° pour le bicarbonate, 80-130°C. pour le formiate.

Les gaz mélangés passent dans des tuyaux remplis de corps poreux, chauffés aux températures indiquées. A leur entrée dans les tuyaux, ils sont saturés de vapeur d'eau, soit par injection d'un filet de vapeur, soit par leur passage dans de l'eau chauffée à température convenable. A leur sortie de l'appareil, les gaz passent dans l'eau où les sels ammoniacaux formés se dissolvent ; les gaz qui n'ont pas réagi sont rassemblés, et renvoyés une seconde fois dans l'appareil.

La solution des sels est distillée sur de la chaux. S'il s'y trouve du formiate d'ammoniaque, on obtient comme produit accessoire une solution de formiate de calcium, qui peut servir à la préparation de l'acide formique ou de ses sels.

Procédé de préparation d'une couleur blanche composée de sulfure de zinc et de sulfate de calcium, par le Dr Steinau, à Nurenberg. — (Br. allemand St. 3714. — 17 octobre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une couleur blanche consistant à précipiter une solution de polysulfure de calcium chauffée à 44°C. environ, par une solution de vitriol de zinc, et à chauffer le précipité à 250-300°C.

Description. — Le procédé de préparation du *lithopone* consiste à précipiter une solution de monosulfure de baryum, par une solution de sulfate de zinc ; le produit est un mélange à molécules égales de sulfure de zinc et de sulfate de baryte :

$$BaS + ZnSO^4 = Zn\,S + BaSO^4$$

D'après le présent brevet, je remplace dans cette préparation le sulfure de baryum par le sulfure de calcium.

Le sulfure de calcium est préparé en dissolvant 50 parties de fleur de soufre dans 50 parties de chaux (CaO), délayée en lait dans 1000 parties d'eau. Ce n'est pas du monosulfure de calcium qui se forme dans ces conditions, mais un mélange de ce sel avec divers polysulfures. Toutefois, le précipité zincique obtenu, est plutôt plus courant et plus léger que le lithopone. En même temps que le sulfure de zinc et le sulfate de calcium, il se précipite en effet par l'action réciproque des sels une certaine quantité de soufre libre ; à la calcination ultérieure à 250-300° C, ce soufre se dégage et occasionne un foisonnement de la masse. Le produit n'a pas besoin d'être versé dans l'eau froide, comme il est nécessaire de le faire pour le lithopone barytique. Aussitôt après la calcination, il est prêt pour l'usage.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS.

Procédé de préparation d'acide p.-chloro-m.-oxybenzoïque, par C. Merk, à Darmstadt. — (Br. allemand M. 9906. — 6 décembre 1892. — 7 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide p.-chloro-m.-oxybenzoïque, consistant à faire agir le chlore ou le chlorure de soufre $S\,Cl^2$, sur l'acide m.-oxybenzoïque, de préférence dans un solvant indifférent.

Description. — On met en suspension dans 4 à 500 kilogrammes de sulfure de carbone, 138 kilogrammes d'acide métaoxybenzoïque, et l'on dirige dans la masse 75 kilogrammes de chlore. La présence d'une petite quantité de chlorure ferreux (1/2 kilogramme $Fe\,Cl^2$ sec) favorise la chloruration. En distillant le sulfure de carbone, on obtient comme résidu l'acide para-chloro-méta-oxybenzoïque à peu près pur. On le recristallise dans le double de son poids d'eau bouillante, d'où il se sépare en fines aiguilles blanches.

Au lieu de sulfure de carbone, on peut employer comme véhicule le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, soit encore l'acide acétique glacial ou l'acide sulfurique.

La préparation réussit également bien avec le chlore sous forme de bichlorure de soufre $S\,Cl^2$.

On emploie :

Acide méta-oxybenzoïque	13 kilogrammes 800.
Tétrachlorure ou sulfure de carbone	30 —
Bichlorure de soufre	12 —

Le dégagement d'acide chlorhydrique se déclare à froid, dès la première addition de chlorure de soufre. On achève la réaction en chauffant doucement au bain-marie.

L'acide p.-chloro-m.-oxybenzoïque obtenu par le second procédé est de couleur légèrement jaunâtre.

Procédé de préparation de combinaisons organiques de fer assimilable. — Addition à la demande de brevet B. 13823, par Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand B. 15047. — 5 août 1893. — 7 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une combinaison organique de fer assimilable, d'après le brevet B. 13823, consistant, après la première précipitation de l'albuminate de fer, à aciduler légèrement le produit, pour insolubiliser l'albumine non modifiée et d'autres produits intermédiaires, puis à terminer l'opération, suivant les indications du brevet visé.

Description. — Après avoir, comme il est dit dans notre demande de brevet principal, chauffé pendant plusieurs heures au bain-marie une solution d'albumine avec de la soude caustique, du tartrate de fer et du tartrate de sodium, on dirige dans la liqueur un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions, elle bouillonne vers 90° environ. On y ajoute, sans interrompre le courant de vapeur, de petites portions d'acide tartrique ou chlorhydrique jusqu'à complète neutralité. Après quelques minutes d'ébullition, on ajoute encore une petite proportion d'acide jusqu'à réaction nettement acide. Lorsque le dépôt est bien pris en flocons, on laisse refroidir jusque vers 15° C. La liqueur filtrée est chauffée avec de l'ammoniaque, et traitée ultérieurement suivant les indications de notre demande principale.

Procédé de préparation de l'acétone, par C. Lowe, à Reddish, Lancashire (Angleterre.) — (Br. anglais 12660. — 9 juillet 1892.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acétone par la distillation sèche des acétates des terres alcalines.

Description. — Dans des cornues de métal, on calcine des acétates de magnésium ou de strontium. Les produits de la distillation sont condensés, et les gaz, principalement formés d'acide carbonique, sont absorbés par une lessive d'alcali caustique, un lait de chaux, de l'eau de baryte, etc. Une portion de l'acétone produite se dissout dans cette lessive ; on l'en extrait par redistillation au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

Procédé pour enlever l'amertume de la poudre de Kola, par Hugo Hofmann, à Berlin. — (Br. américain 508015. — 7 novembre 1893. — *Chem. Ztg.*)

La noix de Kola grossièrement contusée est humectée d'eau. Lorsqu'elle est gonflée sous l'action de ce liquide, on la traite par l'eau oxygénée. Celle-ci détruit la substance amère. Après lavage, le produit est séché à une douce température, puis réduit en poudre fine.

Il serait intéressant de démontrer qu'aucune des substances actives de la noix de Kola n'est altérée ou modifiée par ce traitement.

Procédé de préparation d'un tannico-tartrate d'aluminium (aluminium tannico-tartaricum), par J.-D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand R. 7838. — 4 février 1893. — 7 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une combinaison soluble d'alumine, d'acide tartrique et de tannin, consistant à mélanger des solutions d'un sel d'aluminium et de tannin, dans la proportion de 1 molécule de Al^2O^3 pour 2 molécules de tannin. En neutralisant l'acide minéral du sel aluminique par la soude, la potasse, l'ammoniaque ou l'acétate de sodium, il se sépare un tannate d'alumine insoluble que l'on recueille, lave et redissout dans une solution d'acide tartrique, (2 molécules de cet acide pour 1 molécule de sel basique); la solution obtenue est évaporée à siccité.

Description. — On dissout 28 kilogrammes 44 d'alun potassique dans 400 litres d'eau, et on ajoute une solution de 24 kilogrammes 48 d'acétate de sodium dans 100 litres d'eau. Dans cette liqueur, dont la température ne doit pas dépasser 35° C., on verse, en remuant bien, une dissolution de 21 kilogrammes de tannin dans 200 litres d'eau. Après un repos de quelques heures, on filtre, lave et sèche à 40° environ.

On introduit 25 kilogrammes de sel basique, sec et pulvérisé, dans une solution chaude de 8 kilogrammes d'acide tartrique dans 75 kilogrammes d'eau. Il se forme une liqueur brune que l'on filtre et concentre jusqu'à consistance d'extrait. On achève de sécher à 40° C. Le nouveau produit reçoit le nom de tannal.

Procédé de préparation d'une combinaison soluble de maltose & de fer, par F. Evers et Cᵉ, à Dusseldorf. — (Br. allemand E. 3527. — 30 mai 1893. — 30 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un ferro-maltose soluble, consistant à traiter par une lessive de soude, la solution d'un sel de fer additionnée de maltose, à laver rapidement, avec une grande quantité d'eau distillée, le précipité de fer pauvre en maltose, et à le dissoudre dans une liqueur chaude contenant à peu près un poids équivalent de maltose. La solution est évaporée à sec dans le vide, à basse température.

Description. — Pour 1 kilogr. de solution de sel de fer (?) on ajoute environ 120 grammes de maltose, on étend d'eau distillée à 3 litres, et on verse d'un seul coup dans une lessive à 15 °/₀ de soude caustique en excès, étendue d'environ son volume d'eau distillée. La réaction dégage de la chaleur, et il convient d'employer les liqueurs à une température telle, qu'à aucun moment le thermomètre ne dépasse 20° C. Aussitôt le précipité formé, et avant qu'il ait pu se redissoudre en totalité, ou en partie, on le verse dans une grande quantité d'eau distillée, on agite vivement, on filtre et lave à l'eau distillée froide dans laquelle on a dissous environ 1 pour 1,000 de maltose. Lorsque l'eau de lavage n'est plus alcaline, on exprime le précipité et le porte dans une solution de maltose moyennement concentrée et chauffée au delà de 50° C. La dissolution est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais il convient de ne pas dépasser 90° pour ne pas décomposer ou caraméliser le maltose. Lorsque la dissolution est complète, on évapore à sec dans le vide, de préférence dans un appareil à rotation.

Procédé de préparation de sels d'acide caféine-sulfonique, par « Farbwerke », anciennement Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 6937. — 13 juillet 1893. — 16 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sels de l'acide caféine-sulfonique, consistant à chauffer une solution de chloro ou de bromo-caféine avec un sulfite neutre.

Description. — On chauffe pendant longtemps au réfrigérant à reflux ou, mieux, durant quelques heures, en autoclave à 180° environ :

Chloro-caféine	100	parties.
Sulfite de sodium (Na^2SO^3)	75	—
Eau	1.000	—

Par le refroidissement, la majeure partie du caféine-sulfonate de sodium cristallise : on le recueille au filtre à vide. En évaporant les eaux-mères, ou en les saturant de sel marin, on retrouve encore une petite quantité de produit.

On purifie par une cristallisation dans l'eau, suivie d'un lavage à l'alcool.

Le caféine-sulfonate de sodium est en poudre blanche, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse donne un léger trouble avec le chlorure de baryum et l'acétate de plomb (traces de sulfate et de chlorure de sodium); elle ne précipite pas l'acétate de cuivre.

MÉTALLURGIE — MÉTAUX

Procédé de préparation d'un fondant pour le raffinage du fer et de l'acier, par R. L. Sentinella, à Londres. — (Br. allemand S. 7043. — 31 décembre 1892. — 20 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une composition pour fondre ou affiner le fer et l'acier, consistant à incorporer du sel marin à du fer fondu dans un creuset, à couvrir celui-ci, et à le chauffer au blanc.

Description. — Le fer — ou l'acier — employé comme matière première pour la fabrication de

notre fondant, est chauffé dans un creuset jusqu'à ce qu'il ait pris l'état pâteux. On y ajoute à ce moment le sel marin en grains plus ou moins fins, et l'on agite pour obtenir un mélange intime du métal et du sel. La dose de ce dernier est de 10 à 20 parties pour 100 parties de métal. Après avoir couvert le creuset, on le porte peu à peu jusqu'au blanc ; lorsqu'on voit le sodium brûler à la surface du métal dès que l'on ouvre le creuset, on retire celui-ci du four, on remue à nouveau son contenu, et le coule aussi froid que possible en barres d'un poids connu. L'alliage fer-sodium ainsi obtenu est ajouté dans la proportion de 1 à 10 0/0 au métal à fondre ou à affiner.

Traitement des minerais zinciques pour la séparation du métal par électrolyse, par G. Nahnsen, à Cologne. — (Br. allemand N. 2987.— 12 septembre 1893. — 20 novembre 1893).

Objet du brevet. — Traitement préalable des minerais zinciques destinés à l'électrolyse, consistant à laver les minerais dans lesquels le zinc est accompagné de métaux plus électropositifs que lui, avec de l'eau acidulée, ou tenant en dissolution un sel de fer ou de zinc, ou simplement avec de l'eau, lorsque le minerai contient, par suite du grillage, une proportion suffisante de sulfate ; le minerai, après cette épuration préalable, est attaqué par l'électrolyte.

Description. — Le procédé a pour but et pour résultat de débarrasser les minerais de zinc accompagnés de chaux et de magnésie, des oxydes de ces métaux plus électro-positifs dont la présence est gênante pour la séparation électrolytique du métal.

Lorsqu'on a affaire à des minerais sulfurés, à de la blende, on conduit le grillage de manière à ne former qu'une petite quantité de sulfate. En lavant ensuite le produit à l'eau chaude, on en extrait la chaux et la magnésie ou l'on transforme tout au moins la totalité de la chaux en sulfate. La présence de ce dernier sel n'est pas un inconvénient grave pour l'électrolyse, parce qu'une fois que l'électrolyte en est saturé, l'excès de gypse y est en fait insoluble. Si le grillage a produit plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour saturer seulement la chaux et la magnésie, on emploie les eaux de lavage, contenant à côté des sulfates des terres alcalines, une certaine quantité de sel de zinc à l'état de calamine calcaire ou magnésienne. Dans le cas où l'acide sulfurique produit par le grillage ne suffit pas à saturer les terres alcalines, on ajoute à l'eau de lavage une proportion convenable d'acide sulfurique.

Au lieu d'acide, on peut employer, soit les lessives contenant du sulfate de zinc d'une précédente opération, soit du sulfate ou un autre sel de fer qui se décomposent, au contact de la chaux ou de la magnésie, suivant les réactions connues, en déposant des oxydes de zinc ou de fer et un sel alcalino-terreux soluble.

Préparation électrolytique de métaux lourds par fusion ignée, par Beckmann, Schmidt et Cie, à Neustadt-sur-Haardt. — (Br. allemand S. 6570.— 9 avril 1893. — 30 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Préparation électrolytique de métaux lourds par voie de fusion ignée, consistant à ajouter à la combinaison métallique un ou plusieurs sels alcalins ou alcalino-terreux à acides volatils, éventuellement aussi des agents de réduction bons conducteurs du courant.

Description. — Soit à séparer électrolytiquement le zinc de la blende. En faisant agir le courant sur un mélange fondu de chlorures de potassium et de sodium tenant le minerai en suspension ou partiellement dissous, on provoque la réaction :

$$\text{Zn S} + \left\{ \begin{matrix} \text{Na Cl.} \\ \text{K Cl.} \end{matrix} \right\} = \text{Zn} + \left\{ \begin{matrix} \text{Na} \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{S} + 2\,\text{Cl.}$$

On sait que les chlorures de sodium et de potassium fondent respectivement à une température assez élevée, tandis que leur mélange équimoléculaire fond vers 400°, c'est-à-dire à une température de beaucoup inférieure au point de volatilisation du zinc, à peine supérieure au point de fusion de ce métal.

Pour augmenter la conductibilité de l'électrolyte, on peut employer soit du charbon (poussier de charbon de cornues), soit des poudres métalliques, ou simplement entretenir le mélange des sels légèrement humide en y faisant passer un courant lent de vapeur d'eau.

Procédé de traitement des pyrites de fer ou de cuivre, par le Dr W. Stahl, à Niederfisch bach b. Kirchen a. Sieg. — (Br. allemand St. 3718. — 23 octobre 1893. — 30 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des pyrites consistant, après le grillage et la chloruration, à les soumettre à un nouveau grillage en y ajoutant un mélange de pyrite de fer, de chlorure, et de nitrate alcalin ou alcalino-terreux.

Description. — Nous avons trouvé avantage à soumettre les pyrites grillées et chlorurées par le procédé habituel à une nouvelle oxydation. A cet effet, nous ajoutons au minerai, après la chloruration, un mélange de sulfure de fer en poudre fine, de salpêtre et de sel marin, en brassant bien la masse, et nous donnons un nouveau coup de feu. Les combinaisons sulfurées cristallisées ou pyrogénées du cuivre, peu attaquables, se transforment de la sorte en produits oxydés qui, en présence du sel, passent à l'état de chlorures solubles, tandis que les oxydes de fer et de manganèse sont peu attaqués.

En extrayant le produit au moyen de lessives peu acides, on dissout facilement tout le cuivre ; le résidu ne retient que des traces de ce métal, et peut être employé à la préparation de fer manganésé.

Procédé de précipitation de l'or des solutions de cyanures au moyen de l'aluminium, par K. Moldenhauer, à Francfort. — (Br. allemand M. 10004. — 1er août 1893. — 4 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour déplacer l'or ou l'argent des solutions de cyanures avec régénération simultanée de ces solutions, consistant à précipiter le métal précieux par l'aluminium, un alliage ou un amalgame d'aluminium, en présence d'un alcali libre.

Description. — L'attaque des minerais aurifères par le cyanure de potassium en présence d'un oxydant peut s'exprimer par la formule :

$$6\ Au + 12\ KCy + 3\ O + 6\ H^2O = 6\ Au\ KCy^2 + 6\ KOH + 3\ H^2O$$

Si l'on immerge de l'aluminium dans cette solution qui contient de l'alcali libre, l'or est déplacé, en vertu de la réaction :

$$6\ Au\ KCy^2 + 6\ KOH + 2\ Al + 3\ H^2O = 6\ Au + 6\ KCy + 6\ HCy + 6\ KOH\ Al^2O^3$$

Mais l'acide cyanhydrique déplace aussitôt l'alumine de son sel alcalin, de telle sorte que la liqueur qui a servi à dissoudre l'or se trouve exactement régénérée, ce qui n'est pas le cas avec la précipitation actuelle au moyen du zinc.

POUDRES. — EXPLOSIFS.

Poudre à tirer, par A. Schuler, à Breslau. — (Br. allemand Sch. 8243. — 19 août 1893. — 4 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une poudre pour armes à feu ou pour mines, composée de chlorate de potasse, de sucre et d'anthracite ; les substances humectées d'eau sont malaxées ensemble, puis formées en grains de forme voulue.

Description. — Les proportions convenables sont, par exemple :

Chlorate de potasse	12 parties
Sucre	3 »
Anthracite	5 »

On obtient d'ailleurs des poudres à tirer très puissantes avec le chlorate de potasse et l'anthracite seuls.

Préparation d'un explosif au moyen de nitrate d'ammoniaque et de nitrates des combinaisons amidées ou nitro-amidées du benzène, du toluène, du xylène et du naphtalène, par Ernest Kubin, à Prague. — (Br. allemand K. 10844. — 8 juin 1893. — 20 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'explosifs, par le mélange de salpêtre d'ammoniaque, (de potasse ou de soude) avec les nitrates des amido-dérivés ou nitro-amido dérivés du benzène, toluène, xylène, naphtalène.

Description. — L'inconvénient que présentent beaucoup d'explosifs fortement comprimés, de ne détonner que sous l'impulsion initiale d'une amorce très puissante, peut être écarté par l'emploi de substances contenant l'oxygène de combustion, sous une forme plus amovible. L'explosion se propage alors avec plus de rapidité, et l'on obtient des effets brisants plus marqués. Parmi ces substances, les nitrates des dérivés amidés aromatiques se prêtent très bien à la fabrication des explosifs.

Les nitrates d'aniline ou de toluidine, mélangés au nitrate d'ammoniaque dans la proportion de 1/5 de l'un des premiers, pour 4/5 du nitrate ammoniacal, donnent des explosifs qui détonnent sous une impulsion initiale, même assez faible.

En diminuant la proportion du sel organique, on obtient des poudres moins brisantes ; un mélange à 1/10e ou 1/12e de nitrate d'aniline avec du salpêtre fournit une poudre qu'on peut employer sans danger dans les mines à grisou.

Procédé de préparation directe de nitrocellulose gélatinisée, par le Dr Cl. Voswinckel, à Berlin. — (Br. allemand V. 1993. — 29 avril 1993. — 20 novembre 1893.

Objet du brevet.— Procédé de préparation directe de nitrocellulose en gelée, consistant à traiter la cellulose par un mélange de chlorure de zinc, d'acide nitrique, et d'acide ou d'anhydride acétique.

Description. — Dans 25 à 30 kilog. d'une dissolution formée de parties égales de chlorure de zinc, d'acide acétique et d'acide sulfurique fumant, on introduit peu à peu à peu 1 kilogr. de coton. Le tout est abandonné pendant 3 à 4 jours, ou plus, s'il est nécessaire, à une température de 10 à 15° C. Le produit se trouve alors pris en une masse gélatineuse qu'on malaxe avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide. On sèche, on mélange la nitrocellulose gélatineuse avec d'autres substances pour sécher ultérieurement.

Au lieu d'acide nitrique fumant, on peut employer l'acide à 40° Bé, et au lieu d'acide acétique, l'anhydride correspondant. Le procédé est applicable à la cellulose de toute origine, notamment aux pollens des lycopodes.

Procédé de préparation de trinitrophénol-dinitroglycérine ou de nitro-naphtol-dinitroglycérine, par A. Voswinkel, à Berlin. — (Br. allemand V. 2007. — 27 mai 1893. — 20 novembre 1893.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation d'α-trinitrophénol-dinitroglycérine, consistant à faire agir sur des sels alcalins de l'acide picrique l'α-chloro ou bromo-dinitroglycérine, de préférence en solution alcoolique, et à faire cristalliser le produit.

2° Modification au procédé du § 1er, consistant à substituer à l'acide picrique un naphtol mono, di ou trinitré.

Description. — On prépare une dissolution de :

Dinitro-α-chlorhydrine	20 kilogrammes.
Alcool	60 —
Picrate de potasse	27 —

On chauffe à 70-80° C. jusqu'à ce qu'il cesse de se déposer du chlorure de potassium. On filtre et concentre à cristallisation. On opère de même pour les éthers dinitroglycériques des naphtols nitrés.

Le brevet ne donne aucune description de ces composés.

Poudre sans fumée, par The Leonard Smokeless Powder Company, à Manchester. — (Br. américain 507279. — 24 octobre 1893. — *Chem. Ztg.*)

Les constituants de la nouvelle poudre sont le fulmi-coton et la nitroglycérine, une huile grasse, la nitrobenzine ; comme substance absorbante, la poudre de lycopode. Pour neutraliser les acides que produirait un commencement de décomposition spontanée de la nitroglycérine, on ajoute une petite quantité d'une substance alcaline, comme l'urée, par exemple.

Autre explosif américain, par The United states Smokeless Powder Company, à San-Francisco. — (Br. anglais. — 5 juillet 1892. — ibid.)

Cet explosif se compose d'un mélange de nitrate et de picrate d'ammoniaque, avec ou sans addition de nitroglycérine.

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊTS

Procédé pour imperméabiliser les tissus, les fibres textiles et les papiers, par le Dr J. Holfert, à Berlin. — (Br. allemand H. 13906. — 23 septembre 1893. — 30 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour imperméabiliser les tissus, fibres, papiers, consistant à les imprégner de gélatine ou de substances analogues, que l'on insolubilise par l'action de l'aldéhyde formique gazeux ou dissous.

Description. — La présente invention a pour objet une application pratique de la réaction de l'aldéhyde formique sur la gélatine. On imprègne des tissus, fibres textiles, papiers ou cartons, avec des solutions de gélatine, et on les expose ensuite à l'action de l'aldéhyde formique, soit dissous, soit à l'état gazeux. La gélatine se transforme en composés insolubles, et forme une sorte de vernis qui rend les étoffes, fibres ou papiers imperméables à l'eau.

Procédé de teinture des fibres textiles en cuve d'indigo à l'hyposulfite. Addition au brevet 58124, par M. M. Rotten, à Berlin. — (Br. allemand R. 8186. — 19 juillet 1893. — 27 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du § 2 de notre brevet principal 58124, consistant, au lieu d'ajouter de l'ammoniaque à la cuve, à opérer, au contraire, en milieu légèrement acide par addition d'acide acétique ou d'autres acides analogues, ou d'acétates alcalins et d'acide minéral.

Description. — La cuve, au lieu d'être montée en alcali, en ammoniaque, notamment, comme il est dit dans notre brevet principal, peut être rendue légèrement acide au moyen d'acide acétique ou d'un acétate, et d'un acide minéral. Les fibres y sont travaillées à chaud ou à froid, puis étendues comme d'usage, lavées et séchées.

Procédé pour teindre et imprimer au moyen de solutions alcalines d'alizarine et d'autres colorants analogues, par F. Erban, à Hœchst-sur-Mein, et L. Specht, à Marienthal, — (Br. allemand E. 3920. — 28 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Modification au brevet 54057 pour les teintures des fibres aux diverses phases de leur manufacture, en masse pressée, par exemple en pièces, rouleaux, écheveaux, bobines, etc., consistant à traiter la partie, sans la dérouler au préalable, dans des appareils spéciaux où l'on peut faire alternativement le vide ou la pression, par des solutions alcalines d'alizarine ou de colorants analogues, à sécher ou vaporiser, et à mordancer ensuite de la même façon pour développer, et fixer finalement la couleur par le vaporisage.

Description. — Pour teindre en rouge turc, par exemple, on traitera la fibre en canettes, bobines, pièces, rouleaux, etc., sans la développer au préalable, par un bain monté avec

Alizarine R. X en pâte à 20 %...	14 kilog.	080
Ammoniaque	3 litres	500
Huile pour rouge turc	9 —	600
Eau	50 —	200

On imprègne à froid, en faisant agir successivement dans l'appareil le vide et la pression. Après avoir essoré pour enlever l'excès de liqueur, on sèche à la chaleur.

On passe ensuite dans un appareil analogue pour mordancer avec un bain formé de :

Acétate d'alumine à 10° Bé	7 litres	300
Acétate de chaux à 18° Bé	3 —	650
Eau	45 —	200

Après essorage, on vaporise durant 1 à 2 heures à 1 ou 2 atmosphères. On avive, s'il est nécessaire, pour augmenter la vivacité de la couleur.

Procédé de préparation de boules colorantes contenant à la fois la couleur et le mordant nécessaire pour la fixer, par J. E. Strohschein, à Berlin. - (Br. allemand St. 3597. — 3 juin 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de boules colorantes, consistant à former des boules, avec la matière colorante et une substance agglutinante convenablement choisie, malaxée avec la couleur et une quantité d'eau ou d'un autre véhicule, suffisante pour réduire le mélange en une pâte que l'on peut mouler; les boules sont enrobées dans un tambour tournant avec le mordant approprié. Inversement, on peut faire adhérer la couleur sur un noyau formé d'agglutinant et de mordant.

Description. — La matière colorante en poudre fine est empâtée dans un agglutinant humecté d'une quantité d'eau suffisante pour produire une pâte épaisse dont on forme des boules d'égale grosseur avec une machine à mouler. Après avoir séché ces boules, on les porte dans un tambour tournant, on les mouille avec une colle, on ajoute le mordant en poudre fine. On obtient ainsi un enrobage très égal. On peut augmenter à volonté l'épaisseur de la couche superficielle jusqu'à ce que la quantité voulue de mordant adhère sur l'aggloméré de colorant. Si l'on ne

peut appliquer directement le mordant sur la couleur, on peut enduire celle-ci d'une première couche de substance indifférente qui la protège. Dans certains cas, il n'y a pas d'inconvénient à changer la disposition des couches, et à former le noyau avec le mordant et l'enveloppe avec la matière colorante.

Composition pour le blanchiment, par H. G. Castner, à Londres. — (Br. anglais 13411. — 22 juillet 1892.)

Objet du brevet. — Composition pour le blanchiment, formée de peroxyde de sodium et de sels neutres alcalino-terreux ou métalliques.

Description. — Un mélange de peroxyde de sodium et d'un sel alcalino-terreux, comme chlorure de calcium, sulfate de magnésium, etc., est stable à l'état sec. Au contact de l'eau, il y a double décomposition avec formation d'eau oxygénée et de peroxyde métallique en proportions variables, suivant la nature du sel. On aura, par exemple, avec le sulfate de magnésie :

$$4\ MgSO^4 + 4\ Na^2O^2 + 7H^2O = 4\ Na^2SO^4 + [MgO\ (OH)^2.\ 3\ Mg\ (OH)^2] + 3\ H^2O^2$$

La liqueur obtenue contient de l'oxygène disponible sous deux formes également actives. On l'emploie à chaud ou à froid, selon l'effet à produire, la nature de la fibre ou de la substance à blanchir.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE.

Tannage au moyen d'oxychlorure de chrome, par J. S. Fairfax, à Londres. — (Br. allemand P. 6759. — 27 avril 1893. — 7 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé pour tanner au moyen d'oxychlorure de chrome, consistant à neutraliser l'acide libre du chlorure de chrôme par un carbonate alcalin, de manière à produire de l'oxychlorure de chrôme.

Description. — On prépare une solution de chlorure de chrôme, en faisant digérer un excès d'hydrate de chrôme avec de l'acide chlorhydrique. On ajoute à la liqueur du carbonate de sodium, on dissout jusqu'à ce que l'hydrate de chrome qui se sépare, refuse de se redissoudre. On reconnaît aussi ce point, parce qu'une nouvelle addition de sel de soude ne produit plus de dégagement gazeux. La liqueur contient alors de l'oxychlorure de chrome. Les peaux préalablement ramollies, chaulées, épilées, etc., sont immergées dans ce bain que l'on agite de temps à autre. L'oxyde de chrome se combine ainsi, à l'état naissant (?) avec la gélatine du tissu animal, et forme avec elle des composés insolubles.

RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA.

Traitement de la gutta-percha ou du caoutchouc par la cholestérine du suint, par R. Hutchinson, à Springdale Mills, comté de Lanark, Ecosse. — (Br. allemand H. 13607. — 15 juin 1893. — 7 décembre 1893.)

Objet du brevet. — 1°) Traitement de la gutta-percha ou du caoutchouc, ou d'un mélange de ces deux substances, par la cholestérine de la laine, consistant en un malaxage de ces substances entre elles, de préférence à chaud.

2°) Modification au procédé du § 1, consistant à décoctionner la gutta ou le caoutchouc avec de la graisse de laine non épurée et une lessive alcaline ; celle-ci saponifie les graisses proprement dites, dissout les acides gras et la glycérine, et laisse la cholestérine du suint qui s'unit au caoutchouc.

Description. — L'auteur désigne la cholestérine du suint plus ou moins purifiée sous le nom de *lanichol* (?).

On obtiendra un mélange, très bon isolant pour l'électricité, en malaxant entre des cylindres chauffés :

Gutta-percha....	50 parties
Caoutchouc....	30 »
Lanichol................	20 »

On peut aussi introduire les substances réduites en petits fragments et bien mélangées, dans une marmite, et chauffer jusqu'à fusion et parfaite union des constituants. Ce mélange est ensuite bouilli avec une solution de carbonate alcalin ou d'alcali caustique, pour éliminer les substances grasses.

On peut encore faire bouillir au préalable le lanichol avec une lessive caustique ou carbonatée, contenant un peu plus d'alcali qu'il n'en faut, pour saponifier les corps gras et dissoudre les acides libres de la cholestérine du suint. On étend ensuite la dissolution savonneuse et incorpore la cholestérine, qu'elle tient en émulsion, avec la gomme, par un malaxage avec un outil approprié.

ESSENCES. — VERNIS. — LAQUES.

Péparation d'un vernis pour le polissage du bois, par Fr. Fiebig, à Steinau-sur-Oder. — (Br. allemand F. 6740. — 17 avril 1893. — 11 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un vernis pour le polissage des bois, consistant à chauffer un mélange de

Vernis	250 grammes
Laque à base d'ambre jaune.. .	75 »
Essence de térébenthine..	50 »
Siccatif................	25 »
Racine d'orcanette	Q. S. pour colorer.

Description. — Les substances mélangées sont chauffées en remuant jusqu'à parfaite incorporation. Les surfaces polies avec cette préparation prennent bien également la dissolution de gomme laque pure, qu'on applique après polissage, sans se tacher, comme il arrive souvent avec les vernis ordinaires, par suite d'un ressuage de l'huile qu'ils contiennent.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES

Fabrication de matières colorantes nouvelles, par la Société Durand Huguenin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231316. — 4 juillet 1893. — 11 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux colorants, consistant à faire réagir les phénols et leurs dérivés sur les oxazines, les gallocyanines. Parmi les dérivés des phénols, on comprend les phénols ayant un ou plusieurs groupes hydroxyles libres et des groupes amidés, carboxylés, sulfonés et nitrés.

Description. — Exemple. — On prend 300 p. de gallocyanine obtenue par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique. On chauffe avec 150 p. de résorcine, 200 p. d'eau, 900 grammes d'acide muriatique. On maintient à la température du bain-marie jusqu'à ce que toute coloration bleue-violette ait disparu, et que des cristaux en paillettes vert-jaune se soient précipités. On dilue dans de l'eau, et on lave à plusieurs reprises jusqu'à ce que toute la résorcine en excès soit enlevée, ainsi que l'acide muriatique et les produits secondaires de la réaction. Le corps vert obtenu donne par oxydation à l'air de sa solution alcaline, une matière colorante bleue-violette et bien plus bleue que la gallocyanine dont on est parti. Ce produit est facilement réduit et peu stable. On le rend plus facilement applicable en le sulfonant, soit après oxydation, soit en oxydant et sulfonant en même temps avec de l'oxyde ferrique. On peut aussi oxyder avec l'acide sulfurique lui-même qui sulfone et qui oxyde déjà à 100°. Enfin, on sépare le sulfo par les méthodes ordinaires.

Procédé de fabrication de matières colorantes de la tétranitroanthrachrysone et de l'acide dinitro-anthrachrysonedisulfonique, par la Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231479. — 11 juillet 1893. — — 19 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire par le sulfure de sodium et autres la tétranitroanthrachrysone et son disulfoconjugué.

Description. — On introduit de la tétra-nitroanthrachrysone dans environ 20 fois son poids d'eau, puis on y ajoute de l'alcali en quantité un peu supérieure à celle indiquée par la théorie pour les quatre hydroxyles ; puis on y ajoute à la température ordinaire la quantité de sulfure de sodium nécessaire pour les quatre groupes nitrés. Au bout de 12 à 24 heures de contact, on chauffe au bain-marie pendant une heure à peu près. puis on précipite la matière colorante par le chlorure des sodium. Cette matière colorante se disssout dans l'eau avec une coloration bleue. Elle est précipitable de ses solutions par les acides et les alcalis. Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne une couleur violette. La laine chromée est teinte en vert ou noir vert solide au savon et au foulon. On peut réduire la nitro-anthrachrysone par le zinc et l'acide chlorhydrique, par du glucose, du sulfure d'ammonium, le sulfate de fer, etc. On opère de même avec l'acide disulfonique.

Procédé de préparation de matières colorantes teignant sur mordants, par la Société dite Actien Gesellschaff fur Anilinfabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 231628. — 19 juillet 1893. — 26 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes azoïques, dérivées de l'amidonaptol (1 : 2) et de ses sulfoconjugués 1:2:6. 1:2:7, à l'exception des produits décrits par O. N. Witt (Bechner, *Berichte* XXI, 3475.)

Description. — Exemple. — 1° On diazote 9 kilogr. d'acide sulfoconjugué de l'amidonaphtol avec 3 kilogr. 5 de nitrite de soude.on fait couler ce diazo dans une solution de 8 kilogr. d'amidonaphtol dissous dans l'acide acétique dilué. La matiere colorante se sépare sous forme de cristaux à reflets métalliques noir-vert. On filtre, presse et sèche.

2° 21 kilogr. de paranitraniline sont diazotés avec 10 kilogr., 5 de nitrite de soude et 60 litres d'acide chlorhydrique concentré. On neutralise l'excès d'acide chlorhydrique avec 42 kilogr. d'acétate de soude. On verse la solution dans une solution concentrée de 45 kilogr. de sel de soude de l'acide amidonaphtol-sulfonique 1:2:6, bien refroidie. La matière colorante se sépare presque entièrement sous forme d'un précipité brun-violet;

3° En prenant le tétrazo de 21 kilogr. 2 de tolidine et 48 kilogr. d'acide amidonaphtolsulfonique 1:2:6, on obtient un produit teignant en bleu-noir.

Procédé de fabrication de matières colorantes nouvelles brunes, se fixant sur mordants métalliques, par Answorth, à Burg (Angleterre), et Sandoz, à Bâle. rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231633.— 19 juillet 1893. — 26 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes obtenues par la condensation des acides carboxyliques de la série aromatique et de la série grasse ou leurs substitués, avec les amidonaphtols ou les orthonitrosophénols aromatiques, leurs sulfos, etc., en présence de l'acide sulfurique concentré, ou du chlorure de zinc.

Description. — Exemple I.— 18 kil. 800 d'acide gallique cristallisé sont introduits dans 200 kilogr. d'acide sulfurique à 66° Bé auxquels on ajoute, en ayant soin de bien remuer, 15 kil. 900 d'α-amido-β naphtol ou 19 kil.600 de son chlorhydrate. On chauffe le tout à 60°-70° C., puis on monte lentement une heure à 90° que l'on maintient 2 heures en remuant continuellement. On laisse refroidir, puis quand le mélange est devenu épais, par suite de la formation de la matière colorante qui se sépare sous forme de petites aiguilles jaunes, on verse le tout sur de la glace, on filtre, on lave et l'on

met la pâte à l'état de concentration voulue. La matière colorante est assez facilement soluble dans l'eau. Elle donne sur laine chromée un brun rougeâtre très solide et très nourri. On peut remplacer l'acide gallique par du tannin, de l'α-nitroso-β-naphtol, les acides résorcylique et autres, etc.

Perfectionnements dans la fabrication de l'encre d'imprimerie, par Bibby, rep. par Assi et Genès (Brevet anglais 12863, devant expirer le 30 juin 1907). — (Br. 231670. — 21 juillet 1893. — 26 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'encre d'imprimerie par l'emploi de l'huile de coton mélangée d'huile de lin cuite, bouillie ou crue, de résine, ou autres produits généralement employés dans cette fabrication.

Préparation de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide métaphénylènediaminesulfonique, par la Société Badische Anilin und Sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 231694. — 22 juillet 1893. — 28 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation de l'acide métaphénylènediaminesulfonique, que l'on combine ensuite avec un diazoïque de l'aniline ou autres.

Description. — Pour préparer l'acide métaphénylènediaminedisulfonique, on prend 1 kilogr. de chlorhydrate de métaphénylènediamine, on le dissout dans 5 kilogr. d'acide sulfurique fumant à 40 °/₀ d'acide anhydre. La solution obtenue est d'abord chauffée pendant quelques heures à 100°, puis 6 à 10 heures à 120°, ensuite on sépare l'acide par les procédés connus. Pour faire le colorant azoïque, on prend, par exemple : aniline 9,3 que l'on diazote avec 7 kilogr. de nitrite et 27 kilogr. d'acide chlorhydrique à 33 °/₀. Ensuite, on verse le diazo dans une solution refroidie à 0° de 28 kilogr. de métaphénylènediaminedisulfoacide, 30 kilogr. d'acétate de sodium et 100 litres d'eau. Après plusieurs jours de repos, on chauffe au bouillon, on sature la solution avec du chlorure de sodium, et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le colorant est pressé et séché, il se présente sous forme d'une poudre jaune-orange, facilement soluble dans l'eau, et teignant la laine en bain acide ou jaune. On peut remplacer l'aniline par la primuline, la toluidine, la métaxylidine, etc.

Préparation de nouvelles matières colorantes de métaamidophénolphtaléines alkylées, par la Compagnie Parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231700. — 22 juillet 1893. — 28 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir sur les métaamidophénolphtaléines alkylées ou sur leurs chlorhydrates, des bases aromatiques secondaires, tertiaires, etc., comme l'éthyl, la méthyltoluidine, la diéthyl, la diméthylaniline, l'éthylbenzylaniline, la méthyldiphénylanimine en présence d'oxychlorure de phosphore.

Description. — Exemple. — 10 kilogr. de tetra-éthylmétaamidophénolphtaléine à l'état libre, ou de son chlorhydrate, sont mélangés à 15 ou 20 kilogr. de méthylbenzylaniline, et additionnés de 4 kilogr. d'oxychlorure de phosphore. Il se produit une vive réaction. Il faut avoir soin que la température ne dépasse pas 60°. Quand la chaleur de la réaction s'est abaissée, on chauffe pendant 1 à 2 heures à la température de 80° à 100° C ; puis, le produit de la réaction est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, et la matière colorante est précipitée de la dissolution par le chlorure de sodium. La matière colorante se présente sous forme d'une poudre brun-rouge foncé. Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique glacial. Elle est très solide aux alcalis et aux savonnages.

Procédé de préparation de dérivés de la β-naphtoquinone et β-naphtohydroquinone, par la Société Farbenfabriken, rep. par Dobler. — Cert. d'add. au brevet pris le 6 février 1893. — (Brev. 227675. — 18 juillet 1893. — 24 octobre 1893).

Objet du brevet. — Perfectionnement au brevet principal, consistant à condenser les acides p-phénylènediaminethiosulfoniques alcoylés avec la β-naphtohydroquinone, et l'α-amido-β-naphtol et le β-amido-α-naphtol, leurs sulfo ou leurs dérivés carboxyliques, à l'aide d'un agent d'oxydation approprié, comme par exemple l'oxygène de l'air en présence d'un alcali.

Nouveaux colorants jaunes de la série de l'acridine, par la Société Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Bletry. — (Brev. 231800. — 21 juillet 1893. — 3 novembre 1893).

Objet du brevet. — En faisant réagir l'ammoniaque à chaud sur la fluorescéine, cette dernière échange son oxygène et ses hydroxyles contre des amidogènes. Le produit obtenu d'après R. Mayer et Oppelt (Berichte XXI-3376) possède la formule $C^{20} H^{15} Az^{3} O^{2}$. Ces colorants sont inutilisables (jaunes-rougeâtres) à cause de leur peu de solubilité, et de leur facile décomposition par l'eau. L'introduction de radicaux alkylés obvie à cet inconvénient. On obtient des produits qui possèdent les propriétés des éthers carboxyliques de la substance en question. De la même manière, on peut préparer des éthers des acides diamidodiphénylacridinecarboxyliques alkylés à l'azote.

Description. — Exemple. — Le composé obtenu par l'action de l'ammoniaque sur la fluorescéine est mélangé à 10 fois son poids d'alcool à 96 °/₀. On chauffe au bain-marie dans un appareil à réfrigérant ascendant, et on introduit un courant d'acide chlorhydrique gazeux ; il se forme un chlorhydrate, et la substance entre en solution. On maintient l'ébullition et l'introduction lente du gaz chlorhydrique aussi longtemps qu'une augmentation dans la formation du nouveau colorant se laisse apprécier, en traitant par l'eau, qui sépare la base insoluble non transformée. Puis on distille l'alcool au bain-marie, et le résidu est dissous dans l'eau bouillante. On filtre et précipite par le chlorure de sodium, on filtre, et on redissout et précipite à nouveau pour purifier le colorant. Ce corps se présente sous forme d'une poudre orangée, soluble dans l'eau et l'alcool. Il se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré, il est précipité par les acétate, carbonate et hydrate de soude, l'ammoniaque et les acides en solution peu étendue. Le précipité est insoluble dans l'alcool. Avec l'acide nitreux, il donne un diazo-dérivé. On peut obtenir ce colorant, en faisant agir sous pression à 120°

la solution alcoolique de chlorhydrate du produit initial, sur un chlorure alcoolique. On peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, en prenant 1 partie de $C^{29}H^{15}Az^{3}O^{2}$, 4 p. d'alcool et 2 p. d'acide sulfurique concentré. Dans tous les cas, il se forme des colorants rougeâtres.

Procédé de production de matières colorantes nouvelles noires teignant le coton non mordancé, par la Société Actien Gesellschaft für Anilinfabrication. — (Brev. 231976. — 4 août 1893. — 10 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes noires substantives, au moyen de dérivés azoïques du ditolyle combinés à l'acide amidonaphtoldisulfonique du brevet allemand 53023, puis rediazotation. Exemple : 21 kil. 200 de tolidine sont tétrazotés. Le tétrazo formé est versé dans une solution de 32 kil d'acide amidonaphtoldisulfonique et 30 kil. de carbonate de soude ; dès que la formation intermédiaire a eu lieu, on ajoute 90 kil. d'acide chlorhydrique, et on diazote avec 7 kil. de nitrite ; alors on fait couler le nouveau dérivé tétrazoïque dans une solution de 30 kil. de métatoluylènediamine et 30 kil. de carbonate de soude. Après agitation du mélange, on chauffe légèrement, et précipite le colorant par le chlorure de sodium. La matière teint le coton non mordancé sur bain neutre en noir foncé ; elle est très stable.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes basiques obtenues par combinaison avec les oxazines, par la Société Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — Cert. d'addition au brevet du 4 août 1892. — (Brev. 223450. — 2 août 1893. — 9 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant : 1°) à condenser les oxazines du brevet principal, avec les diamidodiphénylméthanes alcoylés correspondant aux amidobenzhydrols alcoylés employés dans les brevets cités, ou le diméthyl, diéthyl diamidodiphenyméthane ; le diphényl diamido diphénylméthane, le dimethyl diamido ditolylméthane ou le diamidodiphénylméthane non alcoylés. — 2°) A condenser les diamidobenzhydrols cités avec les leuco dérivés des oxazines. — 3°) A oxyder ces leucodérivés par un atome d'oxygène. — 4°) par 2 atomes d'oxygène. — 5°) A transformer la matière colorante qu'on peut obtenir d'après le § 3, en nouvelle matière colorante par oxydation ultérieure avec l'atome d'oxygène.

Nouveau procédé de fabrication de matières colorantes, par Williams, rep. par Becker. — (Brev. 232421. — 26 août 1893. — 28 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de combinaison des tétrazo de la métaphénylenediamine ou de ses homologues avec le phénol, la résorcine, l'orcine, l'α et le β-naphtol, ainsi que les mono et sulfo acides de ces phénols.

Description. — On dissout 5 kil. de métaphénylinediamine dans 160 litres d'eau environ, puis on ajoute à cette solution 27 kil. de soude caustique, 6 kil. 350 de nitrite et 5 kil. de résorcine. On refroidit à la glace à 5° environ. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique lentement, jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La solution doit être toujours alcaline ; puis, à la fin, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique pour précipiter la matière colorante. On filtre, presse et sèche à une basse température avec une quantité suffisante d'alcali, pour que la substance soit soluble dans l'eau. Cette matière colorante teint en brun vif le coton non mordancé en bain alcalin avec ou sans sel commun. On peut employer la toluylènediamine et le β-naphtol.

SUCRE.

Nouveau procédé de fabrication par synthèse du sucre cristallisable, par Pellegrini, rep. par Thirion. — (Br. 230939. — 17 juin 1893. — 26 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire synthétiquement (?) du sucre cristallisable (?) en partant des éléments (?) l'acide carbonique, l'éthylène et l'eau, en les faisant arriver dans un appareil osmotique disposé à cet effet, en proportions déterminées par les données suivantes :

$$4CO^2 \quad 4C^2H^4 \quad \text{et} \quad 3H^2O$$

Description. — L'appareil employé pour cela est un cube de pierre ponce platiné. Le platinage est obtenu en trempant le cube dans le bichlorure de platine, et en calcinant ensuite. Dans l'intérieur de ce cube sont pratiqués des canaux parallèles, ne traversant pas de part en part, mais s'arrêtant à une certaine distance de la face opposée à celle d'où ils partent. Ce dit cube est placé dans une caisse hermétiquement close, de dimensions telles que deux chambres soient juxtaposées aux faces opposées à celles sur lesquelles débouchent les canaux intérieurs. L'éthylène et l'acide carbonique mélangés à la vapeur d'eau sont refoulés séparément dans des chambres, d'où ils pénètrent dans les canaux pratiqués dans le cube de pierre ponce platiné, pour se mélanger par osmose, et donner comme produit final un jus sucré qui est traité par les procédés employés en raffinerie.

Procédé d'épuration des jus sucrés, sirops et mélasses de sucrerie par le sulfite de magnésie en solution sulfitique, formant un nouveau procédé de fabrication du sucre spécialement applicable au sucre de canne, par Saillard, rep. par Boucherot, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des jus sucrés, applicable surtout à la fabrication mauricienne, et consistant dans l'emploi du sulfite acide de magnésie, que l'on ajoute aux sirops après défécation.

Description. — *Sucre blanc* : Le vesou est traité par l'acide sulfureux comme dans le travail de la sucrerie mauricienne. On défèque à la chaux, en ayant soin de laisser le jus légèrement acide ou presque neutre. Le jus déféqué et séparé des grosses écumes doit être décanté, ou mieux, filtré. La filtration sera beaucoup aidée par le traitement suivant. On ajoute au jus 500 à 1,000 grammes de sulfite acide supposé sec par 100 hectolitres de jus; puis, on ajoute de la chaux en quantité suffisante pour obtenir un jus très légèrement acide presque neutre au papier sensible de tournesol.

On réchauffe à une température voisine de l'ébullition, et on filtre. Si l'installation le permet, on peut faire un sirop à 18° ou 20° B. qui peut être filtré. Après réchauffage, s'il dépasse 20°, il est difficile à filtrer. La cuite et le chauffage ont lieu comme à l'ordinaire. Les égouts de premier jet sont dilués de manière à les amener à 30° Bé, puis on les additionne de 3 0/0 de sulfite acide de magnésie. On ajoute un lait de chaux, en quantité telle que l'égout reste légèrement acide, on chauffe à l'ébullition, et on envoie aux bacs décanteurs.

Sucre roux. — Lorsqu'on fait des sucres roux de 95° à 98° pour la raffinerie des types 11, 12, 13, 14, 15, 16, de l'échelle hollandaise, auquel cas le haut rendement en premier jet étant avant tout recherché, c'est le cas de la fabrication cubaine, on opère ainsi. La défécation est faite comme à l'ordinaire, à la chaux seule. Le jus déféqué doit être très légèrement alcalin au tournesol. Si la capacité de la défécation est insuffisante, le jus déféqué doit être décanté de préférence dans un bac spécial ou filtré, ce qui vaut encore mieux. Le sirop doit être réchauffé à 100°, et décanté avant de passer à la chaudière à cuire. Si le jus a été filtré, la décantation sans réchauffage préalable suffit. On turbine plus ou moins à froid à 30° B. On additionne de 3 0/0 de sulfite acide de magnésie, et on laisse en contact deux heures environ. On ajoute de la chaux parfaitement hydratée et bien delayée dans l'eau. La solution doit être légèrement acide au tournesol. On élève la température à 100°, et on envoie aux bacs décanteurs. La partie claire peut être mélangée au jus déféqué, ou, ce qui est beaucoup préférable, envoyée dans un bac spécial pour alimenter les appareils à cuire. Pour avoir le sucre jaune non raffiné à grains fins, on neutralise le sulfite acide de magnésie ajouté à l'égout dilué par la chaux, pour avoir une solution légèrement alcaline, et l'on fera cristalliser dans de grands cristallisoirs.

Nouveau procédé de traitement du sucre, par Zahn, rep. par Levesque. — (Br. 232181. — 16 août 1893. — 18 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diviser tout le premier jus d'une fabrique en plusieurs parties. La première est cuite de manière à pouvoir être centrifugée, soit tout de suite à chaud, soit à froid. Le premier rendement ainsi obtenu est normal. Puis le résidu est ajouté à la seconde partie, qui est abandonnée à la cristallisation. Le résidu de cette dernière cuite s'élimine immmédiatement. La troisième cuite est chauffée de manière à être épaissie et centrifugée comme la première, puis on ajoute le résidu à la quatrième qu'on abandonne à la cristallisation ultérieure, et ainsi de suite, suivant le nombre de parties en lesquelles on a divisé le jus primitif.

PHOTOGRAPHIE

Perfectionnements à la gravure typophotographique, par Lenoir, rep. par Marin. — (Br. 230747. — 10 juin 1893. — 20 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de plaques photographiques destinées à être ensuite appliquées à la gravure. Ces plaques sont faites de telle sorte que les parties non solarisées soient susceptibles de se désagréger et de former des dessins en creux, représentant les parties qui devront venir en noir dans la reproduction de l'image sur papier.

Description. — Pour cela, on mélange intimement 25 °/₀ de carbonate de chaux à une solution de gélatine bichromatée, puis, quand la préparation est sèche, on l'expose sous un positif à la lumière solaire. Quand la solarisation est suffisante, on place dans un bain bichromaté légèrement acidulé, et principalement par l'acide acétique. L'albumine se dissout, et l'acide attaque le carbonate de chaux, qui disparaît dans les parties non solarisées. Alors, la plaque est retirée du bain et l'on grave. Quand la gravure est finie, on lave la plaque avec une dissolution de potasse pour enlever l'albumine.

Perfectionnements dans l'application des dérivés de la série aromatique au développement de l'image latente en photographie, par la Société Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 231002. — 20 juin 1893. — 28 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement ayant pour but l'application au développement photographique de l'amido et oxy-paraphénylènediamine et de l'amido-p.-totuylènediamine.

Description. — On dissout dans un litre d'eau 100 grammes de sulfite de sodium, et on ajoute 100 grammes de chlorhydrate de l'amido-paratoluylènediamine.

Photo-métallo-émail et photo ivoire-émail, ou nouveau procédé pour obtenir sur tous métaux, ivoire, émail, celluloïd, bois, étoffes, et toutes autres surfaces, des épreuves photographiques, par Josz, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 231245. — 1er juillet 1893. — 9 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir, par l'emploi de vernis gras à base de résine, et des bains ramollissant le papier, le transport d'épreuves photographiques quelconques sur toutes les surfaces.

Description. — On prépare une surface sur laquelle on veut obtenir l'image photographique, en la recouvrant d'une couche mince et régulière de vernis à base de gomme résineuse; on laisse sécher cette couche jusqu'à ce qu'elle soit gluante au toucher. On prend une épreuve photographique sur papier quelconque, préalablement vernie au recto avec le même vernis. On laisse entièrement sécher le vernis. Sur l'image photographique, l'on pose le côté vernis gluant, sur lequel on veut reporter l'image photographique, et on fait subir pendant 10 minutes une pression de 150 atmosphères à la presse hydraulique. On retire la surface portant l'épreuve photographique, et on la fait sécher pendant 3 à 4 heures dans une étuve chauffée à 40-45° R. On porte ensuite la plaque ayant l'épreuve photographique dans un bain composé de :

Eau	100	parties.
Soude caustique	15	—
Alcool rectifié	100	—
Acide acétique	25	—

On laisse reposer dans ce bain pendant 15 minutes. On lave à l'eau courante, et avec un tampon plat recouvert de feutre fin, on frotte légèrement sur toute la surface. Le papier amolli par ce bain se détache au fur et à mesure, laissant intacte sur la surface vernie du support la couche d'albumine ou de gélatine ayant porté l'épreuve photographique sur papier. On lave à l'eau courante, et on plonge l'epreuve dans une dissolution faite avec :

Alun	15 grammes.
Eau	1000 —

qui a pour but de raffermir la couche de gélatine fixée sur la surface. On sèche à l'air et on fait subir une nouvelle pression entre deux plaques métalliques polies pour unir la surface. Pour obtenir le report de l'image photographique en plusieurs couleurs, on applique les couleurs à l'huile et au siccatif, soit sur l'épreuve photographique vernie décrite plus haut au pinceau ou à la presse lithographique, soit en appliquant les couleurs sur la base vernie devant recevoir l'épreuve; dans l'un ou l'autre cas, la couleur étant séchée, on procède comme ci-dessus.

Développeur photographique, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 231460. — 11 juillet 1893. — 16 octobre 1893).

Objet du brevet. — Emploi comme développeur photographique d'une dioxymétaphénylènediamine obtenue par réduction électrolytique de la metadinitrobenzine en solution sulfurique. Ce composé est employé en solution aqueuse avec le sulfite de soude.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Nouveau produit réfractaire et ses applications, par la « SOCIÉTÉ JANIN et GUÉRINEAU, rep. par Chassevent. — (Br. 230183. — 18 mai 1893. — 28 août 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit spécial réfractaire dénommé « Silice pulvérulente réfractaire » ayant une densité inférieure à 1, 2.

Description. — La composition de ce produit est la suivante, selon les cas :

1° Silice pulvérulente réfractaire : toutes proportions;

2° Silice pulvérulente réfractaire, 9 0/0. — Argile alumineuse, 1 0/0.

2 parties de ce mélange sont additionnées de silice calcinée, 1 partie.

Cette silice est agglomérée, soit en poudre impalpable, soit à l'état de pâte malaxée, et triturée sous une pression de 30 à 35,000 kilogr.

Procédé de fabrication d'objets en verre agatoïde, par M. le comte de SOLMS-BARUTH, à Klitsdorff (Allemagne), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 230594. — 5 juin 1893. — 13 septembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de verres agatoïdes consistant :

1° A immerger dans le verre en fusion additionné éventuellement de combinaisons métalliques colorantes des substances, particulièrement du basalte en gros morceaux ; — 2° A mélanger les additions qui doivent troubler le verre et indiquées ci-dessus, en excès, à la composition avant fusion, et à refroidir inégalement la surface du verre obtenu, ce qui a pour effet de produire aux endroits plus rapidement refroidis de la surface du verre, des dessins plus sombres ou plus foncés sur fond plus clair. La mise à exécution du procédé a lieu de la façon suivante.

Description. — On prend :

Basalte	100 parties.
Soude	50 —
Borax	10 —
Carbonate de chaux	20 —
Sable	60 —
Chlorure d'argent	1 —

On pulvérise finement ces matières, on les mélange, puis on les introduit dans un creuset approprié porté à une haute température de fusion. Lorsque le mélange est vitrifié complètement, opération qui est terminée en six heures environ, on y ajoute 20 parties de basalte en morceaux, de la grosseur d'une noisette, que l'on y introduit peu à peu dans l'espace de deux heures.

Toute la masse est alors vigoureusement agitée avec une tige en fer ; pendant cette opération, on ajoute 3 parties de chlorure d'étain. On abandonne alors la masse en fusion pendant deux ou trois heures au procédé d'affinage, puis elle est prête à être travaillée.

Fabrication de couleurs céramiques obtenues avec le titane ou ses composés en présence d'autres composés métalliques incolores ou colorés, par Albert BIGOT, docteur ès-sciences, à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231780. — 26 juillet 1893. — 3 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de couleurs céramiques à base de titane, d'acide borique, silice et de divers oxydes, variables suivant la couleur à obtenir.

Description. — EXEMPLE. — Soit à préparer des rouges vifs, on prend :

Silice	40 à 70 °/₀
Alumine	5 à 30 °/₀
Oxyde de titane	1 à 20 °/₀
Acide borique..................	5 à 20 °/₀
Soude	5 à 20 °/₀
Oxyde de fer	1 à 15 °/₀

On fond tous les produits, à l'exception de l'oxyde de fer que l'on ajoute à la masse fondue. En remplaçant le fer par :

Oxyde de manganèse, on obtient :	du bleu et du violet.
— de molybdène. —	du bleu et du vert.
— de calcium.... —	du bleu pâle.
— de baryum.... —	du bleu vif.
— de magnésium. —	—

Si on supprime l'acide borique et l'oxyde de fer, on obtient avec chaux et magnésie ou baryte, du bleu opaque, du jaune et du bleu.

La chaux donne........	du blanc et jaune.
La baryte	du jaune et bleu.
La magnésie...........	du bleu verdâtre.

En supprimant l'acide borique, l'oxyde de fer, et en remplaçant la soude par la potasse, on obtient par addition d'autres éléments des couleurs qui sont

Avec la chaux..........	du jaune
— la magnésie.......	du bleu laiteux.
— la baryte...	du bleu vert.
— la glucine.........	du bleu et rouge.

Céramique nouvelle, par Méran, rep. par Chassevent. — (Br. 232107. — 10 août 1893. — 15 novembre 1893).

Objet du brevet. — Emploi de la magnésie pour la fabrication de faïences.

Description. — Pour cela, on emploie de la magnésie hydratée, carbonatée, du talc, de la magnésite, de la stéatite, de la serpentine, et tous autres silicates magnésiens.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé d'amélioration des ciments, par Prussing, rep. par Blétry. — (Br. 229819. — 3 mai 1893. — 7 août 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'amélioration des ciments, consistant à traiter les ciments avant de les moudre, par de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau, pendant un temps et à une température variables.

Nouveau procédé de fabrication de bois de pierre, par Wilhelm Deissner, à Chemnitz. — (Br. 229941. — 8 mai 1893. — 11 août 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la sciure de bois avec de la magnésie et du chlorure de magnésium, dans la proportion de 2 pour 1, et à comprimer ce mélange humide dans des moules, et à durcir à l'air.

Produit nouveau « Mangano-calcium » ayant pour effet d'obtenir des mortiers très résistants destinés à la construction, par Jousset, place du Palais-de-Justice, à Tours (Indre-et-Loire). — (Br. 230253. — 25 mai 1893. — 30 août 1893.

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire du sulfate de chaux avec des oxydes de manganèse. Si on fait un mélange après cuisson, de chaux, de plâtre ou de ciment, et de poudre impalpable de bioxyde de manganèse, on obtient des produits nouveaux très durs.

Fabrication sous forme de briques, carreaux, plaques, etc., d'agglomérés de liège légers, hydrofuges, isolants, incombustibles, par la « Société la Subérine », rep. par Assi et Genès. — (Br. 230385. — 19 mai 1893. — 5 septembre 1893).

Objets du brevet. — Procédé consistant à produire des agglomérés à base de liège, et contenant ou non de l'argile.

Description. — Agglomérés sans argile.

Liège en poudre ou fragments	1.500	grammes.
Silicate de soude à 35°Bé ou de potasse......	2.000	—
Terre d'infusoires	708	—

Agglomérés avec argile.

Liège	1.500	grammes.
Silicate de soude ou potasse à 35°B	2.000	—
Terre d'infusoires...........................	500	—
Argile......................................	500	—

Composition pour l'obtention d'un enduit imitant le marbre, par Bamman Rudolf, à Berlin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 231249. — 1er juillet 1893. — 9 octobre 1893)

Objet du brevet. — Procédé consistant à laisser oxyder du zinc par de l'eau, puis à mélanger le produit obtenu avec un silicate alcalin.

Description. — On mêle du zinc à de l'eau, le métal s'oxyde, une partie se dissout, 32 milligrammes par litre ; on ajoute alors à un litre de cette solution, un litre d'une solution à 3° Bé d'un silicate alcalin, et on prend un litre du mélange qu'on additionne de 4 litres d'eau. On gâche cette liqueur avec à peu près parties égales de plâtre et de chaux grasse à la manière ordinaire.

Préparation d'un silicate bibasique de chaux, par Bertoye, à Avignon (Vaucluse). — (Br. 231426. — 12 juillet 1893. — 16 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un silicate actif bibasique de chaux, consistant à mélanger de l'argile convenable, avec du quartz, à du carbonate ou à de l'hydrate de chaux, et même du charbon, ces éléments étant humidifiés et réduits en pâte qu'on met au four après moulage préalable.

Description. — Exemple. — Ainsi, en prenant de l'argile réfractaire de Salavas (Ardèche) dont la composition est pour 100 de :

Silice................	56,60
Alumine........	23,60

On a pour composer la pâte à cuire :

Silice de l'argile....	56,60
Quartz pulvérisé...	207,40

soit en tout 264 de silice contenant :

Alumine.......... ..	23, 60

On ajoute :

Carbonate de chaux........	600

Ce qui correspond à un équivalent multiplié par 6 du corps de la formule :

$$SiO^2 + 2\ Ca\ CO^4$$

Certificat d'addition au précédent brevet. — (Br. 231426. — 14 août 1893. 20 nov. 1893

Objet du brevet. — Addition consistant dans l'emploi des laitiers.

Description. — Pour cela, on mélange à la poudre fine de laitiers bibasiques refroidis, de l'argile ordinaire, mais très peu fusible, et du charbon pulvérisé. On humecte pour faire une pâte que l'on comprime et chauffe à la combustion du charbon qu'elle contiendra dans la proportion de 10 à 20 0/0 en poids, suivant la teneur en alumine, en évitant la fusion. On n'aura plus qu'à mélanger le silicate obtenu, dans la proportion de 40 p. en poids d'hydrate de chaux pour 100 de silicate bibasique actif, pour obtenir une chaux hydraulique artificielle.

Procédé de préparation d'une matière absolument imperméable avec de la cellulose de bois brut pour objets de toute espèce, par Oscar Brauer, rep. par Nauhardt. — (Br. 231455. — 11 juillet 1893. — 19 octobre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation d'une sorte de stuc à base d'alun, de colle, de paraffine de cellulose.

Description. — On fait d'abord une solution avec :

Alun.............	8 gr.
Colle.	2 p. 1/2
Eau..............	200

D'autre part on dissout :

Paraffine.................	5 p.
dans Ligroïne	100 p.

On ajoute de la cellulose de bois brut à la première solution, et après compression, on trempe l'objet dans une solution de 20 0/0 de savon dur chauffée à 50° 60°. Si l'on emploie la seconde solution, il suffit de l'étendre jusqu'à complète imbibition, puis on enlève peu à peu la matière, on la sèche, et on la lamine suivant les besoins.

Procédé de fabrication de pierres artificielles et de couches protectrices résistant aux influences atmosphériques, par la Société dite Industriewerke actien gesellschaft et Grote, à Landsberg-sur-Lech, rep. par Nauhardt. — (Br. 232137. — 12 août 1893. — 15 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à caustifier une solution de chlorure de magnésium ou de zinc, puis à y ajouter de l'acétate de plomb, ou de l'acide chlorhydrique, pour enlever les propriétés hygroscopiques.

Description. — A une dissolution d'environ 35 0/0 de chlorure de magnésium ou de chlorure de zinc, on ajoute une certaine quantité de soude caustique calcinée, puis on additionne d'acétate de plomb ou d'acide chlorhydrique dilué. On mélange ces matières en quantités telles, qu'il reste finalement une dissolution de 25 à 30 0/0, à laquelle on ajoute une quantité convenable d'huile ou de matières résineuses : cire, paraffine, caoutchouc, asphalte, etc.

Si l'on veut obtenir une combinaison dite « *Sorel* » on emploie à peu près 1 p. de la dissolution de chlorure de magnésium caustifié ; le chlorure grumeleux est additionné d'acétate de plomb et d'à peu près 2 p. de magnésite calcinée privée d'acide carbonique. Puis, on mélange une quantité convenable de substances végétales, animales, fibres, etc., on peut colorer ce produit à volonté.

Pour obtenir une matière qui peut être coulée, on prend les proportions précédentes, on y ajoute environ 2 parties de matières terreuses, gravier, ardoise, marbre pulvérisé, etc. Pour fabriquer une matière liquide pouvant être employée à recouvrir d'une couche protectrice le bois, les métaux, les pierres, la maçonnerie, etc., on emploie à peu près 50 p. de chlorure de magnésium préparé comme il a été dit, 50 p. de magnésite calcinée, à peu près 10 à 20 p. de ciment de Portland ; ce mélange broyé finement est propre à être employé.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de préparation électrolytique d'oxygène et d'éléments halogènes, par le Dr A. Cœhn, à Berlin. — (Br. allemand C. 4670. — 13 juillet 1893. — 18 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation électrolytique de l'oxygène et des halogènes, consistant à employer à l'électrolyse une cathode capable de fixer l'hydrogène, comme un métal ou un oxyde métallique, que l'on utilise ensuite en batteries primaires ou secondaires comme source d'électricité.

Description. — Nous employons comme cathode un métal capable d'absorber activement l'hydrogène ; les plaques négatives des accumulateurs sont très propres à cet usage. Employées comme rhéophore négatif dans une électrolyse, elles absorbent l'hydrogène formé à leur contact, jusqu'au moment où elles en sont saturées ; elles sont alors en excellent état pour servir de source d'électricité. On peut par exemple utiliser le plomb ainsi hydrogéné dans des piles primaires du modèle Daniell, aux lieu et place du zinc. On obtient de bons résultats avec un seul liquide excitateur, par exemple en opposant au plomb chargé d'hydrogène, du charbon ou du cuivre, en liqueur sulfurique étendue. Dans un pareil élément, on préviendra les effets de la polarisation, en maintenant le liquide excitateur en continuelle circulation, ou en y injectant de l'air. Ces éléments peuvent être utilisés à une nouvelle production d'oxygène, l'équivalent d'hydrogène formé étant à nouveau absorbé par des cathodes capables d'occlure ce gaz. On réalise ainsi une sorte de cycle ne produisant que de l'oxygène, et il suffit d'une petite dynamo pour compenser les pertes d'énergie.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques, par Fr. Von Hardtmuth et L. Benze, à Vienne. — (Br. allemand H. 13369. — 13 avril 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcalis caustiques par décomposition électrolytique des chlorures, consistant à opérer dans une atmosphère d'oxyde de carbone, et à ajouter à l'électrolyte des composés capables de fixer l'alcali caustique formé, comme l'hydrate d'alumine, par exemple.

Description. — On chauffe au rouge plus ou moins intense, suivant le point de fusion, un chlorure ou un mélange de chlorures alcalins additionné d'un hydrate d'oxyde perdant difficilement son eau à la chaleur, tel que l'hydrate de chaux ou d'alumine. Dans l'espace qui surmonte le bain fondu, on fait circuler de l'oxyde de carbone. Celui-ci fixe l'élément halogène mis en liberté par l'électrolyse, tandis que l'alcali se combine à l'hydrate de chaux ou d'alumine. On aura par exemple :

$$2\,NaCl + Ca\,(OH)^2 + CO = Ca\,(ONa)^2 + COCl^2 + H^2.$$
$$2\,NaCl + Al^2O^3H^2O + CO = 2\,Al\,NaO^2 + COCl^2 + H^2.$$

L'hydrogène se dégage avec le gaz phosgène sur lequel il est sans action. L'alcali fixé à la chaux ou à l'alumine se sépare, par dissociation de la combinaison au contact de l'eau.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques. Addition à la demande de brevet H. 13369, par Fr. Von Hardtmuth et L. Benze, à Vienne. — (Br. allemand H. 13423. — 24 avril 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — 1° Modification au procédé de notre brevet principal, consistant à ajouter au chlorure alcalin, au lieu des substances indiquées audit brevet, un métal ;

2° Modification au procédé du § 1 ci-dessus, consistant dans le remplacement du métal par un mélange d'oxyde métallique et de charbon ; dans ce cas, il est inutile de faire intervenir le gaz oxyde de carbone ;

3° Modification au procédé du § 1 ou 2 du présent brevet, et au procédé de la demande de brevet H. 13369, consistant à surmonter l'électrolyte fondu, d'une atmosphère de gaz d'eau ou de gaz de générateurs, au lieu de l'atmosphère de gaz oxyde de carbone spécifiée dans notre première demande.

Description. — Notre méthode de préparation électrolytique des alcalis dite « par le carbonyle » ((carbonyl-verfahren)) est basée sur l'emploi d'oxyde de carbone comme agent fixateur du chlore qui se dégage de l'électrolyse du chlorure alcalin fondu. Comme les métaux alcalins s'allient plus ou moins facilement avec d'autres métaux, et qu'ils se dégagent sans peine de ces alliages à l'état d'alcalis caustiques, au contact de l'eau, nous avons trouvé avantage, au lieu de fixer l'alcali dégagé par la chaux ou l'alumine, à l'allier à un métal, notamment au cuivre. A cet effet, nous ajoutons le métal en poudre fine, ou un mélange d'oxyde métallique et de charbon, à l'électrolyte. Dans ce dernier cas, il est inutile de produire séparément de l'oxyde de carbone, ce gaz prenant naissance durant l'opération même, aux dépens de l'oxyde et du charbon. En traitant le produit par l'eau, on le scinde en une lessive alcaline et en métal (cuivre) qui sert à de nouvelles opérations.

Les réactions sur lesquelles nous nous appuyons sont les suivantes :

$$2\,NaCl + Cu + CO = Cu\,Na^2 + COCl^2.$$
$$2\,NaCl + CuO + C = Cu\,Na^2 + COCl^2.$$

Au contact de l'eau, l'alliage cuivre-sodium se décompose en fournissant une lessive alcaline et du cuivre métallique, ou de l'hydrure de cuivre :

$$CuNa^2 + 2H^2O = 2\,NaOH + Cu + H^2.$$
$$CuNa^2 + 2H^2O = 2\,NaOH + Cu\,H^2.$$

Procédé de préparation de carbonates alcalins, par Fr. von Hardtmuth et L. Benze, à Vienne. — (Br. allemand H. 13929. — 2 octobre 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de carbonates alcalins, par décomposition directe des chlorures alcalins au moyen de l'oxyde de carbone, en présence de gaz carbonique, consistant à mélanger le sel alcalin halogéné avec du charbon de bois ou de l'anthracite, et à chauffer le tout dans un générateur où l'on injecte de l'oxygène.

Description. — Dans un four ayant la forme générale de haut fourneau, on dispose un mélange de chlorure alcalin et de charbon de bois ou d'anthracite. Le four est construit en matériaux inattaquables ou très résistants aux alcalis, et garni d'un revêtement d'alumine ou de graphite. On enflamme le mélange à la partie inférieure, et on active la combustion en injectant dans l'appareil de l'oxygène qui doit être aussi pur que possible.

Dans la zone de combustion vive, il se produit de l'acide carbonique qui se réduit au contact du charbon fortement chauffé des couches supérieures, en oxyde de carbone. Lorsque l'appareil est en marche, on charge de temps à autre, ou d'une manière continue, un mélange de charbon et de chlorure alcalin, par le gueulard du fourneau. Ce mélange arrive peu à peu, en s'échauffant de plus en plus, dans la zone de réduction, où il rencontre un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique. La température dans cette zone est suffisante pour volatiliser le chlorure alcalin qui, à l'état gazeux, réagit avec les gaz réducteurs dans le sens de l'équation :

$$2\,NaCl + CO^2 + 2\,CO = Na^2\,CO^3 + COCl^2 + C.$$

Le carbonate produit ne peut se réduire dans l'atmosphère de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène, dont il est baigné. Il tombe dans la cuve ou dans le cendrier du four avec les scories formées de l'excès de charbon, des cendres, et d'une quantité relativement faible de composés provenant de la corrosion des parois de l'appareil.

Le gaz phosgène s'échappe de l'appareil, mélangé à un excès variable de gaz carbonique ou oxyde de carbone.

COMPOSÉS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de glycocolles dérivés de l'amido-acétophénone, par le Dr A. Voswinckel, à Berlin. — (Br. allemand V. 1951. — 15 février 1893. — 3 janvier 1894.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de glycocolle-ortho-amido-acétophénone, glycocolle-méta-amido-acétophénone et glycocolle-para-amido-acétophénone, consistant à faire agir à la température ordinaire ou à chaud, un excès d'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, sur la chloro ou bromo-acétophénone, ortho, méta ou para;

2° Modification au procédé du § 1, consistant à faire agir comme précédemment, sur les mêmes halogéno-acétophénones, une solution aqueuse ou alcoolique de diméthylamine. On obtient ainsi la diméthylglycocollepara, ortho ou méta, acétophénone.

Description. — On dissout 1 partie de chloro ou de bromo-acétophénone dans 25 parties d'alcool saturé d'ammoniaque. La réaction s'opère par un contact de quelques jours à la température ordinaire. Elle donne le glycocolle avec une petite proportion de di-glycocolle. Celui-ci prend naissance en abondance, lorsqu'on provoque une réaction plus rapide en chauffant la solution ammoniaco alcoolique en autoclave.

Après avoir chassé l'ammoniaque et distillé l'alcool, on extrait le produit à chaud par l'eau faiblement acidulée. On laisse refroidir, on filtre et déplace par un excès d'ammoniaque la glycocolle-acétophénone, que l'on purifie en la transformant en sels, de préférence en chlorhydrate qui cristallise facilement.

Procédé de préparation de l'éther méthylènediacétylacétique et de ses homologues, par le Dr E. Knoevenagel, à Heidelberg. — (Br. allemand K. 10706. — 27 avril 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'éther méthylènediacétylacétique et de ses homologues, consistant à condenser 2 molecules d'éther acétylacétique avec une molécule d'un aldéhyde de la série grasse, en présence de 1/100e à 1/10e de molécule d'une amine primaire ou secondaire quelconque.

Description. — Exemple I. — Préparation de l'éther méthylèneacétylacétique. On mélange :

Ether acétylacétique	3 kilogr.
Aldéhyde formique, solution à 40 0/0	1 —

et à la liqueur refroidie à 5°C environ, on ajoute peu à peu

Di-éthylamine	10 grammes.

en ayant soin de maintenir la température au dessous de 15°C.

On abandonne le mélange à lui-même durant 3 jours, puis on distille par entraînement à la vapeur d'eau, la di-éthylamine et l'excès d'éther acétylacétique. Il reste une huile épaisse formée d'éther méthylènediacétylacétique presque pur. Cet ether distille sous une pression réduite à 20 millimètres de mercure à 190-208°, en se décomposant partiellement.

Exemple II. — Préparation de l'éther éthylidènediacétylacétique.

On opère comme précédemment avec :

Ether acétylacétique	3 kilogr.
Aldéhyde acétique pur	0.510 kilogr.
Di-éthylamine	30 grammes.

Le produit, à la réaction, se prend en une masse cristalline.

L'éther éthylidènediacétylacétique fond à 79-80°C.

On obtient de même les homologues.

Les mêmes composés peuvent être préparés encore par le procédé suivant : on condense molécules égales d'un aldéhyde et d'éther acétylacétique, par l'une des méthodes connues, par exemple, en saturant le mélange de gaz chlorhydrique.

Le produit intermédiaire ainsi obtenu se condense avec une seconde molécule d'éther acétylacétique, lorsqu'on le met en présence de cet éther et d'un alcali, ou d'une amine primaire ou secondaire.

Procédé de préparation d'homologues supérieurs de la pyrocatéchine, par H. BAUM, à Francfort. — (Br. allemand B. 14882. — 20 juin 1893. — 18 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éthers monoalcoylés de l'orthodioxybenzol, consistant à chauffer la pyrocatéchine avec les alcools éthylique, propylique, isobutylique ou amylique, en présence de chlorure de zinc. La substitution du méthyle par un autre résidu alcoolique s'opère entre 160 et 220°, en vase ouvert ou clos.

Description. — Dans une marmite reliée à un réfrigérant à reflux, on charge :

Pyrocatéchine	11 kilogr.
Alcool isobutylique	8 —
Chlorure de zinc anhydre	8 à 10 kilogr.

On chauffe pendant 8 à 10 heures à l'ébullition.

La cuite est versée dans l'eau. L'huile qui se sépare est dissoute dans 4 kilogrammes de soude caustique, et quantité suffisante d'eau ; on chasse par un courant de vapeur les produits volatils. Après refroidissement, on filtre et déplace par un acide l'ortho-oxyisobutylephénol ; on extrait par l'éther la portion restée dissoute dans l'eau.

Le nouveau composé distille à 270-280°C ; il est en sirop épais, incristallisable. La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration verte un peu plus jaunâtre que celle que fournit dans les mêmes conditions la pyrocatéchine. On obtient de même l'orthoxy-éthylephénol, avec l'alcool éthylique, l'orthoxypropylephénol avec l'alcool propylique, etc.

Procédé de préparation de produits de condensation de phénylehydrazines as-alcoylesubstituées et d'aldéhyde salicylique. — Addition au brevet 68176, par le Dr J. ROOS, à Francfort. — (Br. allemand R. 7283. — 25 avril 1892. — 14 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Application du procédé décrit au brevet 68176 pour la condensation de l'as-méthylephénylehydrazine avec l'aldéhyde salicylique, à la préparation de produits du même type, dérivés de l'as-éthylephénylehydrazine, isopropylephénylehydrazine, isobutylephénylehydrazine, amylephénylehydrazine, benzylephénylehydrazine.

Description. — La condensation s'opère, soit par le mélange direct des constituants, soit en présence d'un solvant neutre, acide ou alcalin.

Les produits obtenus sont purifiés par cristallisation.

Procédé de préparation de 1-phényle-2-oxéthyle-3-méthylepyrazolon et de ses dérivés acétylé et benzoylé, par le Dr L. KNORR, à Iéna. — (Br. allemand K. 11085. — 6 septembre 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation de 1-phényle-2-oxéthyle-3-méthylepyrazolon, en partant de l'éthylènechlohydrine, suivant le procédé décrit dans le brevet 26429 pour la préparation des dérivés alcoylés du méthylephénylepyrazolon, consistant à faire réagir l'éthylènechlorhydrine sur le 1-phényle-3-méthylepyrazolon, en solution aqueuse ou alcoolique, en presence de soude caustique. On sépare au moyen de l'éther le 1-pyényle-2-oxéthyle-3-méthylepyrazolon d'avec la base isomère qui prend naissance en même temps (point de fusion 62°) dont la préparation est réservée par le brevet 6610, et que l'on a reconnu être le 1-phényle-2 méthyle-5-oxéthylepyrazol ;

2° Transformation du pyrazolon obtenu, suivant le § 1 en dérivés acétylé ou benzoylé par l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides correspondants.

Description. — Pour abréger, nous désignerons les deux bases isomères sous les noms de base A et base B. Ces deux bases s'obtiennent comme suit :

On dissout dans :

	Alcool	300 parties (grammes).
	Sodium	23 —
et ajoute :	1 phényle 3 méthylepyrazolon	174 —
	Ethylène chlorhydrine	81 —

Après plusieurs heures de chauffage au bain-marie, la liqueur devient neutre et dépose la quantité théorique de sel marin. L'alcool étant distillé, il reste une huile brune que l'on agite vivement avec 1/2 litre d'eau et 1 litre 1/2 d'éther. Par le repos, la liqueur se sépare en deux couches, dont la supérieure éthérée contient environ 72 parties de la base B et dont l'inférieure aqueuse tient en dissolution 122 grammes environ de la base A, et le sel formé par la réaction.

La solution aqueuse est acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'addition de prussiate jaune en sépare la base A sous forme de ferrocyanure. On recueille ce sel, le lave et le traite encore humide par une lessive concentrée de soude (1 : 3) qui en déplace la base sous forme d'huile qu'on reprend par le chloroforme.

Après évaporation du solvant, la base se concrète ; on la purifie par précipitation à l'alcool de sa solution éthérée et recristallisation dans le toluène. Elle fond à 143°C et représente le 1-phényle-2-oxéthyle-3-méthylepyrazolon.

La base B-1-phényle-3-méthyle-5-oxéthylepyrazol fondant à 62°, s'obtient par évaporation de la couche éthérée.

Procédé de préparation de pyrazols dérivés de β-dikétones ou de β-kéto-aldéhydes de la série grasse et de l'hydrazine, par le Dr L. Knorr, à Iéna. — (Br. allemand K 11084. — 6 septembre 1893. — 14 décembre 1893.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de pyrazols par condensation de β-dikétones ou de β-kéto-aldéhydes de la série grasse avec l'hydrazine ou ses sels.

2° Procédé de préparation de 5-méthylepyrazol suivant le § 1, par l'emploi de la formylacétone ;

3° Procédé de préparation d'acide 5-méthylepyrazol-3-carbonique suivant le § 1, par l'emploi de l'acide acétone-oxalique.

Description. — Les produits de condensation formés d'après le procédé du présent brevet peuvent être employés en médecine, et servir à la préparation du pyrazol libre par le procédé connu d'oxydation et distillation.

I. — a) *Préparation de l'acide méthylepyrazolcarbonique.*

On dissout 100 parties (1 molécule) du sel sodique de l'acide acétone-oxalique (préparé suivant les indications de Claisen), dans une solution caustique formée de 1 molécule, 56 parties de KOH et 750 parties d'eau. Après une demi-heure de contact, l'éther est saponifié. On ajoute par petites portions à la liqueur maintenue froide 130 parties (1 molécule) de sulfate d'hydrazine en poudre fine. Le sulfate se dissout, et bientôt l'acide méthylepyrazolcarbonique se sépare sous forme de précipité grenu, lourd. On le lave à l'eau froide et le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Cet acide se décompose sans fondre à 236°. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

b) *Distillation de l'acide méthylepyrazolcarbonique.*

On distille à feu nu une quantité quelconque de cet acide. Le produit fond, écume et mousse beaucoup, et dans l'allonge on recueille le méthylepyrazol, dans la proportion de 80 0/0 environ de la quantité théorique indiquée par l'équation :

$$C^4H^5Az^2CO^2H = C^4H^6Az^2 + CO^2$$

La distillation doit être conduite assez lentement, sinon une partie de l'acide se sublime sans décomposition.

c) *Oxydation du méthylepyrazol et sa transformation en acide pyrazolcarbonique.*

On dissout dans l'eau 82 parties, soit une molécule de méthylepyrazol et, en faisant passer dans la liqueur un courant de gaz carbonique, on ajoute par petites portions 316 parties de permanganate de potassium $K\,Mn\,O^4$ (2 molécules) en poudre fine. Après quelques heures, l'oxydation est terminée. On sépare le bioxyde de manganèse formé, et après avoir concentré la liqueur filtrée, on en déplace l'acide pyrazolcarbonique par un acide minéral.

II. — *Oxydation de l'acide méthylepyrazolcarbonique pour la préparation d'acide pyrazoldicarbonique.*

On dissout 126 parties d'acide méthylepyrazolcarbonique dans une lessive de soude caustique préparée avec 56 parties de KOH et 250 parties d'eau. On chauffe la liqueur au bain-marie en y faisant passer un courant de gaz carbonique, et on y ajoute par petites portions, en remuant, 350 parties de permanganate en poudre fine. Au bout de quelques heures, l'oxydation est parfaite. On filtre, et après concentration, on déplace la plus grande partie de l'acide pyrazolcarbonique sous forme de sel de potassium acide, en ajoutant à la liqueur un excès d'acide acétique (130 grammes d'acide cristallisable.

Pour déplacer l'acide du sel acide de potassium, on dissout 100 grammes de ce sel dans un demi litre d'acide chlorhydrique à 5 0/0 bouillant. Par le refroidissement, l'acide dicarbonique cristallise en longues et fines aiguilles contenant 1 molécule d'eau de cristallisation. Séché à 100° dans le vide, cet acide fond à 289-290°. En distillant à sec avec précautions, l'acide pyrazoldicarbonique bien déshydraté au préalable, il se scinde nettement en pyrazol et 2 molécules CO^2. Le rendement est presque théorique.

III. — *Préparation du méthylepyrazol au moyen de la formylacétone.*

On dissout dans une petite quantité d'eau 108 grammes de formylacétone sodée, préparée suivant les indications de Claisen et Stylos (Berichte XXI, p. 1144). On ajoute une solution aqueuse concentrée de 130 parties de sulfate de phénylehydrazine et 40 parties de soude caustique (NaOH). La liqueur s'échauffe, et le méthylepyrazol se sépare de la liqueur sous forme d'huile. En chargeant l'eau-mère de soude caustique, la séparation est assez complète, et l'on peut se contenter de décanter le méthylepyrazol et de le purifier par distillation fractionnée. La base séchée bout entre 198° et 210°.

Procédé de préparation de dissolutions imputrescibles de gélatine, par G. Goldschmidt, à Berlin. — (Br. allemand G. 8271. — 19 juin 1893. — 14 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé pour dissoudre la gélatine, et rendre ses solutions imputrescibles au moyen des sulfocyanates (rhodanures) et notamment du sulfocyanate d'ammonium.

Description. — L'addition d'un sulfocyanate, et notamment du sulfocyanate d'ammonium, à des dissolutions même assez concentrées et chaudes de gélatine, colle animale et autres substances analogues, empêche ces liqueurs de se prendre en gelée par le refroidissement, et exerce une action antiseptique bien marquée. Dans la proportion de 5 à 7 0/0 du poids de la gélatine sèche employée aux dissolutions, le sulfocyanate d'ammonium assure leur indéfinie conservation.

Procédé de préparation de liquides alcalins antiseptiques ne coagulant pas l'albumine, par Chemische Fabrik auf Aktien, à Berlin. — (Br. C. 4554. — 24 avril 1893. — 14 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de liquides alcalins antiseptiques ne coagulant pas l'albumine, consistant à dissoudre :

1° Un phénol comme : phénol, crésol, xylénol, thymol, naphtol, créosote, guayacol ;

2° Un sel d'argent ou de l'oxyde d'argent ;

au moyen de solutions d'une base organique non toxique et ne coagulant pas l'albumine, telle que l'éthylènediamine, la diméthyle, diéthyle, tétraméthyle, tétraéthyle-éthylènediamine, la piperazine, ou les ammoniaques composées formées par l'action de la mono, di ou trichlorhydrine sur l'ammoniaque.

Description. — A une dissolution de 10 kilogrammes de l'une des bases organiques énumérées, dans 500 litres d'eau, on ajoute environ 10 kilogrammes de crésol du goudron de houille récemment rectifié. On obtient une liqueur limpide qui ne coagule pas l'albumine. Pour dissoudre la créosote ou le guayacol, il est nécessaire de forcer la proportion de base organique.

On obtient de même des liqueurs antiseptiques à base d'oxyde d'argent, en traitant un sel argentique comme le phosphate, par exemple, par une solution aqueuse d'une base organique comme l'éthylènediamine, etc.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques aromatiques avec le concours du noir animal. — Addition au brevet 71556, par Aktien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand A. 3553. — 24 juillet 1893. — 14 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet 71556, consistant à remplacer dans la préparation des acides aromatiques sulfoconjugués, la terre d'infusoires, par le charbon animal.

Description. — On dissout par exemple 10 kilogrammes de naphtylamine dans 50-60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute à la liqueur 2 kilogrammes de charbon animal bien calciné, en poudre fine. Au bout de 36 heures de contact à la température ordinaire, la sulfoconjugaison est achevée. On extrait et purifie l'acide sulfonique par les voies et moyens connus.

Le même procédé est applicable à la préparation des autres acides aromatiques sulfoconjugués : acides hydrocarbure-sulfoniques, phénol-sulfoniques, etc.

CORPS GRAS. — HUILES. — SAVONS.

Procédé pour séparer la graisse de laine en ses constituants immédiats, par le docteur Jacob Meyer, à Francfort. — (Br. allemand M. 9280. — 25 janvier 1893. — 14 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation de la graisse de laine en ses principes immédiats, par la distillation dans le vide.

Description. — La graisse de laine débarrassée le plus possible de son eau par un chauffage préalable, est distillée sous pression réduite. Il passe d'abord, en même temps que le produit écume, des gaz à odeur repoussante, puis on recueille jusque vers 340°, sous 10 centimètres de mercure, une substance de consistance cireuse, jaune claire. Il reste dans la cornue une masse charbonneuse.

A la distillation, les éthers cholestériques de la graisse de laine se saponifient en cholestérine et acides gras. Le produit distillé contient ces derniers, à côté des acides préexistant dans la graisse, concurremment avec la cholestérine et l'isocholestérine.

On peut opérer de même avec le produit de saponification préalable par les alcalis de la graisse de laine.

Le produit distillé est débarrassé des composés à odeur âcre et repoussante, par un barbottage de vapeur d'eau. On le sépare ensuite, par cristallisation et expression, ou par extraction des acides gras, au moyen des alcalis, en ses divers constituants. La séparation est beaucoup plus nette et plus facile avec le produit préalablement distillé, qu'avec le produit brut.

Procédé de préparation d'une huile de noix de coco sans odeur et sans saveur, par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, à Thann (Alsace.) — (Br. allemand F. 6753. — 25 avril 1893. — 21 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'huile de coco sans odeur et sans goût, consistant à injecter dans l'huile maintenue à l'abri du contact de l'air, de la vapeur d'eau surchauffée, puis, après avoir éliminé les produits odorants entraînables à la vapeur d'eau, à laisser refroidir le produit dans une atmosphère de gaz indifférent.

Description. — Le procédé n'est qu'une application spéciale du brevet décrit dans notre numéro de Novembre 1893, p. 319.

Procédé pour blanchir l'huile minérale, par le docteur A. Wendtlang, à Berlin. — (Br. allemand W. 8830. — 28 décembre 1892. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour blanchir les huiles minérales qui verdissent au contact du charbon animal, consistant à absorber l'oxygène actif du noir, auquel est due cette coloration, par un traitement simultané ou préalable du charbon décolorant, par de l'alcool éthylique, méthylique, alcool brut, aldéhyde, acétone, acide oléique, huiles siccatives.

Description. — Lorsqu'on traite les résidus de la distillation des naphtes ou pétroles par l'acide sulfurique, et qu'on essaie de les blanchir ensuite au charbon animal, pour les transformer en vaseline blanche ou huiles à graisser peu colorées, ces produits prennent en général une teinte verdâtre. Celle-ci résulte, ainsi que nous nous en sommes assurés, d'une oxydation par l'oxygène occlus ou condensé à la surface du noir animal. Cet effet ne se produit plus, lorsqu'on réduit l'oxygène actif du décolorant, par un composé comme les alcools du commerce, l'aldéhyde, etc., contenant les produits réducteurs, ou susceptible de s'oxyder lui-même. On peut, soit traiter au préalable le noir destiné à décolorer les huiles minérales par l'un de ces produits, soit ajouter celui-ci à l'huile à filtrer.

Procédé de purification de l'huile minérale, par le docteur A. Wendtlang, à Berlin. — (Br. allemand W. 9373. — 28 décembre 1892. — 4 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de purification des paraffines, vaselines ou huiles à graisser, colorées en vert par des composés oxygénés, consistant à les mélanger intimement avec une solution de savon, d'où on les sépare ensuite par des moyens appropriés.

Description. — Le moyen le plus efficace d'appliquer mon procédé, consiste à ajouter à l'huile minérale à épurer, fondue, s'il est nécessaire, une proportion de 5 à 10 °/₀ d'acide oléique ou d'acides résiniques. On fait ensuite couler dans la masse, convenablement agitée, la lessive alcaline caustique ou carbonatée nécessaire pour saponifier l'acide gras; il convient d'en ajouter un faible excès.

Suivant la consistance des produits, l'huile minérale se sépare de la solution de savon par simple décantation, ou par filtration ou essorage.

La solution de savon séparée paraît vert foncé à la lumière réfléchie, rouge brunâtre par transparence. En la traitant par un acide dilué, on remet en liberté l'acide gras, et l'on déplace les produits oxydés fortement colorés extraits de l'huile minérale.

Celle-ci est lavée à plusieurs reprises à l'eau très douce, et finalement à l'eau additionnée d'un peu de chlorure de baryum.

CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA

Procédé de dévulcanisation du caoutchouc vulcanisé, par MICHELIN ET Cie, à Clermont-Ferrand. — (Br. Allemand M. 10,195. — 29 novembre 1893. — 21 décembre 1893).

Objet du brevet. — 1° Procédé de dévulcanisation du caoutchouc et des gommes analogues vulcanisées, consistant à traiter à chaud les caoutchoucs, la gutta-percha, etc.; par un métal, un mélange de métaux, un alliage ou un amalgame, en présence d'un ou plusieurs solvants n'ayant d'action chimique ni sur la gomme, ni sur le métal employé. On extrait la gomme dévulcanisée de la solution clarifiée par décantation, filtration ou tout autre moyen approprié, et par évaporation du solvant.

2° Utilisation directe des solutions ou pâtes obtenues, suivant le § 1, pour le caoutchoutage des étoffes.

Description. — Dans un autoclave à double fond muni d'un agitateur mécanique, on charge:

Caoutchouc vulcanisé à 5 0/0 environ de soufre........	10 kil.
Toluène..	35 à 50 kil.
Etain en poudre fine..............................	2 kil. 500

Le caoutchouc doit être réduit au préalable en menus fragments (poudrette). On emploie l'étain déplacé de son chlorure par le zinc, ou l'étain en feuilles que l'on fait passer en même temps que la poudrette entre les cylindres du déchiqueteur.

On chauffe pendant 8 heures environ à une température de 130 — 145°, en maintenant l'agitateur en mouvement. Après refroidissement, on passe le contenu de l'autoclave dans un récipient où on le laisse se clarifier. On décante la solution claire d'avec le dépôt de sulfure métallique et de métal en excès, et on l'emploie pour l'extraction de la gomme régénérée, par évaporation du solvant, ou directement, pour le caoutchoutage des étoffes, après y avoir ajouté le soufre ou les agents de vulcanisation habituels.

Au lieu de toluène, on peut employer tout autre solvant neutre, sans action chimique sur le caoutchouc ou le métal employé pour fixer le soufre, tel que : essence de térébenthine, ligroïne, pétroles légers, etc.

On opèrera par exemple avec :

Pétrole rectifié bouillant de 150 à 220°............	35 kil.
Caoutchouc vulcanisé à 8 0/0 de soufre environ.. .	10 »
Fer porphyrisé................................	2 »

chauffer et continuer l'opération comme dans l'exemple 1.

Le procédé est applicable aussi bien au caoutchouc vulcanisé par le soufre à chaud, qu'au caoutchouc vulcanisé à froid, par immersion dans un solvant comme le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, etc., contenant du chlorure ou du bromure de soufre.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS.

Procédé de conservation de substances alimentaires, par FR. WENDLING, à Munich. — (Br. Allemand W. 9450. — 18 septembre 1893. — 27 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de conservation de substances alimentaires, consistant à recouvrir celles-ci d'un enduit formé par une solution de gélatine concrète à la température ordinaire, additionnée d'acide formique. Cet enduit est recouvert à son tour d'une couche de substance grasse empêchant l'évaporation de l'acide formique.

Description. — On prépare une solution de gélatine (colle ordinaire, colle de poisson, agar-agar), assez concentrée pour rester concrète à la température ordinaire. On y ajoute 1/2 à 2 0/0 d'acide formique CO^2H^2, ou une quantité correspondante de formiate de sodium, potassium ou calcium, et l'acide chlorhydrique nécessaire pour déplacer l'acide formique de son sel. On recouvre la substance alimentaire (?) d'un enduit de cette gélatine formique par immersion ou aspersion avec la solution chaude. Une pareille préparation se conserve quelque temps; mais par l'évaporation graduelle de l'acide formique de la couche de gélatine, celle-ci cesse bientôt d'être antiseptique. Pour empêcher ou retarder cette évaporation, on recouvre l'enduit de gélatine d'une couche de substance grasse, solide à la température ordinaire, comme la graisse de bœuf, de mouton ou une autre du même genre.

PHOTOGRAPHIE

Emploi du diamidodioxybenzol comme révélateur en photographie, par J. HAUFF, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. Allemand H. 12903. — 1er décembre 1892. — 14 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé pour révéler l'image photographique latente des clichés aux sels halogénés d'argent, consistant dans l'emploi d'un bain de diamidodioxybenzol associé à un sulfite ou

bisulfite soluble ; dans ce dernier cas,on ajoute la quantité d'alcali caustique ou carbonaté nécessaire pour une exacte neutralisation. Le bain ainsi préparé peut être rendu plus actif, lorsqu'il s'agit de renforcer des images, par addition goutte à goutte d'une solution de carbonate alcalin ; il peut être affaibli par addition goutte à goutte d'une liqueur acide diluée, ou d'une solution de bromure de potassium.

Exemple : Composition du bain révélateur :

Diamidodioxybenzol	0.5	parties
Sulfite de sodium cristallisé	8	—
Eau	100	—

Ce bain pourra développer plusieurs épreuves à la file.

Pour renforcer l'image, on ajoutera au révélateur quelques gouttes de sulfite de sodium ou de potassium à 5 0/0. Pour l'affaiblir, au contraire, ou retarder son développement, on ajoutera quelques gouttes d'un acide dilué ou de bromure de potassium, également en solution au 1/20^{e}.

En composant le bain avec du bisulfite au lieu de sulfite neutre, il acquiert plus de stabilité, et se conserve pendant plusieurs jours; dans ce cas, il faut, avant l'usage, neutraliser l'acide sulfureux en excès par une base ou un carbonate alcalin.

TEINTURE. — IMPRESSION. — BLANCHIMENT

Emploi de l'huile pour rouge turc pour le blanchiment du coton, par G. Hertel, à Hœchst-s.-M. — (Br. allemand H, 13325. — 29 mars 1893. — 2 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de blanchiment du coton consistant à imprégner la fibre d'huile pour rouge turc, sécher, puis cuire sous pression avec de la soude caustique, laver, aciduler et savonner. Au lieu d'imprégner la fibre au préalable, on peut ajouter l'huile turque au bain de soude caustique ; la série des opérations se continue d'ailleurs de la même manière que ci-dessus.

Description. — Suivant l'intensité et la solidité de la coloration qu'il s'agit de faire disparaître, on imprègne la fibre avec une solution à 1/4 ou jusqu'à 10 0/0 d'huile tournante. Après essorage, expression ou tordage, pour éliminer l'excès de réactif, on expose la partie dans un séchoir à la température ordinaire. On la cuit ensuite pendant 6 heures environ avec une lessive à 1,5-2 0/0 de soude caustique sous pression. Après cuisson, on rince, acidule légèrement, lave, passe en un bain de savon faible, rince de nouveau et sèche.

Lorsqu'on a des cotons peu teintés, et dont la nuance soit peu résistante, on peut se dispenser d'imprégner la fibre à l'huile tournante et de la faire sécher avant de la décoctionner à la soude caustique. On ajoute l'huile au bain de soude et on décoctionne comme précédemment.

La fibre ainsi blanchie est d'un beau blanc ; sa solidité n'est pas diminuée ; elle est exempte d'oxycellulose et de sels calcaires, et se trouve par suite dans d'excellentes conditions pour recevoir la teinture ou l'impression en alizarine ou colorants analogues.

Procédé de teinture en nuances orangées et brunes au moyen des couleurs résultant de la réduction partielle de l'acide dinitrosostilbènedisulfonique, par Cassella, à Francfort. — (Br. allemand C. 4568. — 3 mai 1893. — 17 juillet 1863.

Procédé de teinture en nuances orangées et brunes solides au moyen de la couleur orangée résultant de la réduction partielle de l'acide dinitrosostilbène-sulfonique et à passer les tissus teints avec cette couleur successivement dans un bain acide contenant un nitrite et :

a) Dans une solution aqueuse d'une amine ou d'un phénol, d'un acide amine ou phénol carbonique ou sulfonique.

b) Dans un bain alcalin ou acide chaud, additionné ou non d'un sel métallique.

Description. — On teint par exemple 100 kilogrammes de coton dans un bain bouillant monté avec ladite matière colorante rouge-orangée et sel marin. On rince en eau froide et passe dans une solution de :

Eau, environ	2.000	litres.
Nitrite de sodium	3	kilogrammes.
Acide chlorhydrique	10	—

Après cinq minutes d'immersion, on rince dans l'eau froide et entre dans un bain de β-naphtol sodique. On obtient ainsi un brun-rouge, etc.

En exposant à la chaleur la coloration traitée au nitrite, le diazodérivé se décompose et engendre une nouvelle matière colorante de nuance brune, absolument solide au lavage. Il suffit pour l'obtenir, de passer le tissu au sortir du bain nitreux dans une lessive à 1/2 °/₀ de sel de soude chauffée à 80-90° C.

CUIRS ET PEAUX — TANNERIE

Nouveau procédé et appareil de tannage continu, par Brüning, à Münster (Allemagne.) — (Br, 229576. — 24 avril 1893. — 25 juillet 1893).

Objet du brevet. — Nouveau procédé de tannage à la jusée, consistant à tanner complètement dans le même vaisseau, les peaux une fois qu'elles y sont suspendues, en conduisant la jusée qui remonte dans chaque vaisseau de bas en haut en un courant continu, à travers les différents vaisseaux, dans une direction telle que la jusée la plus forte agisse dans la dernière période du procédé de tannage sur les peaux, tandis que la jusée épuisée s'écoule du vaisseau contenant les peaux fraîches. Appareil et dispositifs pour réaliser ce procédé.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de production d'un corps contenant du chlorure ferrique pour le traitement des eaux ménagères, eaux d'égout et autres eaux sales, par Burghardt, rep. par Assi et Genès. — (Br. 231248. — 1er juillet 1893. — 9 octobre 6893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation du perchlorure de fer qui en permette le transport, en vue de son emploi pour le traitement des eaux impures, telles que les eaux ménagères.

Description. — Pour cela, on fait cristalliser du chlorure ferrique avec du sulfate de soude, qui protège le perchlorure de fer contre l'action dissolvante de l'atmosphère. On mélange :

Sesquioxyde de fer.......	160 parties.
Chlorure de sodium......	352 —
Acide sulfurique	294 —
Eau......................	200 —

On moule la masse, et on la dessèche à l'étuve à 500°; puis on chauffe à 150°-180°. On maintient cette température jusqu'à ce que la masse soit devenue jaune.

Procédé de fabrication de l'orthophénol halogéné et son application à la fabrication de la pyrocatéchine, par Merck, rep. par Chassevent. — (Br. 231254. — 1er juillet 1893. — 9 octobre 1893).

Objet du brevet.— Procédé consistant à transformer le phénol en dérivé du brome, par l'action de la vapeur de brome à une température de 150 à 180°, puis à fondre le dérivé bromé avec de la soude, pour former la pyrocathéchine.

Description. — On fait arriver 168 kilogr. de vapeur de brome dans 94 kilogr. de phénol chauffé à 150-180°. On recueille l'acide bromhydrique qui se dégage. Puis, quand la réaction est terminée, on purifie le dérivé halogéné ainsi obtenu, en traitant les quantités ci-dessus indiquées par 10 kilogr. de soude caustique en solution, et on distille à la vapeur le produit passé entre 196-202°. On peut faire le dérivé chloré; alors on remplace le brome par 71 kilogr. de chlore.

Pour obtenir la pyrocatéchine, on soumet à une température de 180° l'ortho-chloro ou bromophénol avec de la soude caustique, puis on ferme l'appareil, et on chauffe à 250°. La réaction est terminée entre 6 et 8 heures de chauffe, la pression engendrée étant de 3 à 4 atmosphères.

On peut employer par exemple 16 kilogr. de soude caustique (22 litres de solution à 1,53 de densité pour 173 kilogr. d'othobromophénol, et 148,5 de chlorophénol.) Quand on emploie l'orthochlorophénol, il est préférable de chauffer à 300°. Voir le brevet allemand, Décembre 1893, p. 322.

Procédé de préparation du tétrachlorure de carbone, par la Société Muller et Dubois, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 231302. — 4 juillet 1893. — 10 octobre 1893). Voir le brevet allemand, Novembre 1893, p. 305.

Méthode et appareil pour la fabrication de gaz combustibles, par Cowler, rep. par Mennons. — (Br. 231304. — 4 juillet 1893. — 10 octobre 1893).

Perfectionnements dans les appareils pour obtenir par compression des eaux salées le chlorure de sodium, par Alberto de San Romano Hidalgo, ingénieur à Saint-Sébastien (Espagne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231312. — 4 juillet 1893. — 10 octobre 1893).

Enduit destiné à rendre le ciment et les autres matériaux inattaquables aux acides, par Carré, rep. par Assi et Genès. — (Br. 231550. — 15 juillet 1893. — 24 octobre 1893).

Objet du brevet. — Composé destiné à rendre inattaquable aux agents acides, le ciment et autres produits similaires, consistant en un mélange d'amiante, de silicate de soude industriel aussi peu alcalin que possible, avec addition subséquente de substances inertes inattaquables aux acides.

Procédé de préparation par voie électrolytique, de chlore, de soude, et d'ammoniaque, par Keltner, directeur de la Partington Paper Pulp C°, à Vienne (Autriche). — (Br. 231554. — 15 juillet 1893. — 24 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation simultanée d'ammoniaque, de soude et de chlore, consistant essentiellement à traiter une solution de nitrate de soude, de préférence chauffée et en présence d'une électrode, par un amalgame de sodium qui a été formé par la décomposition préalable au chlorure de sodium, par une cathode de mercure.

Préservatif contre l'oxydation des métaux, par Sohler et Burger, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 231571. — 17 juillet 1893. — 24 octobre 1893).

Objet du brevet. — Préservatif consistant dans un mélange de cire blanche et de suint.

Description. — On mélange ensemble de la cire blanche et du suint dans la proportion de cinq parties et demie de cire pour une de snint. On dissout ce mélange dans l'essence de térébenthine, pour pouvoir l'étendre sur la surface à préserver.

Procédé de décoloration des extraits, jus ou jusées tanniques, et autres liqueurs provenant du châtaignier, du chêne et de toute matière tannique, par Suilliot et Mercan, rep. par Lempereur.— (Br. 231621. — 19 juillet 1893. — 26 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le jus dans des cylindres contenant du noir

mis à la grosseur voulue suivant la densité des liqueurs; les noirs employés sont du charbon de bois, du coke, et surtout des agglomérés.

Procédé d'épuration des eaux d'égouts et des eaux résiduaires des usines, par Aubertin, rep. par Chassevent. — (Br. 231475. — 11 juillet 1893.— 16 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des eaux d'égouts et des eaux résiduaires, consistant dans l'emploi du sulfate basique d'alumine ou de peroxyde de fer, et de métaphosphates solubles, dans l'eau à épurer.

Description. — Le procédé est variable, suivant la nature des eaux à épurer. Si l'on a affaire à des eaux simplement savonneuses, la seule addition du sulfate basique suffit. Quand les eaux proviennent de sucreries, de fabriques de colle forte, d'abattoirs ; en un mot, quand les eaux sont riches en matières azotées, il faut ajouter un métaphosphate soluble.

Pour l'épuration des eaux des féculeries, des distilleries, etc., riches en matières pectiques, on a recours d'abord à l'addition d'un lait de chaux, ou mieux de phosphate soluble de chaux; on fait, après ce traitement, agir le sulfate basique et le métaphosphate soluble.

Méthode pour l'agglomération du sel, par Vincent, rep. par Mattray. — (Br. 231498. — 12 juillet 1893. — 19 octobre 1893).

Procédé de traitement des fécules, par Delory, 153, boulevard Voltaire (Paris). — (Br. 231536. — 15 juillet 1893. — 20 octobre 1893).

Objet du brevet. — Opération consistant à solubiliser la fécule, en la chauffant sous pression, en présence de la vapeur d'eau.

Description. — On chauffe 600 à 700 kilogr. de fécule marquant 25° à 28° au féculomètre de Block, puis on porte à la température de 110° à 120° pendant une heure ou deux. Le produit ainsi obtenu est très bon pour l'encollage des fils et des apprêts, et comme épaississant.

Nouveau procédé d'extraction du soufre de la pyrite de fer avec production simultanée de sulfate ferreux, par Buisine, rep. par Carénou. — (Br. 231839. — 29 juillet 1893.— 6 novembre 1893). Voir le brevet allemand, Décembre 1893, p. 322.

Perfectionnements dans la préparation du chlore, par Vogt et Scott, rep. par Brandon (*Brevet anglais expirant le* 20 *juin* 1907. — (Br. 231847. — 29 juillet 1893. — 6 novembre 1893). Voir le brevet allemand, Janvier 1894, p. 4.

Procédé pour obtenir des combinaisons du fluorure d'antimoine avec des sulfates alcalins, par Mayer, rep. par Blétry. — (Br. 231859. — 29 juillet 1893. — 6 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sels doubles d'antimoine, par la combinaison du fluorure d'antimoine avec des sulfates alcalins, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique, par l'emploi de proportions quantitatives telles, qu'il se forme des combinaisons du type, $2SbFl^3 + MSO^4$ dont les représentants sont le sulfate de potassium et deux équivalents de fluorure d'antimoine, et le sulfate d'ammonium.

Description. — L'oxyde d'antimoine en quantité largement correspondante à une molécule, est délayé dans de l'eau. On ajoute de l'acide fluorhydrique concentré, ou de l'acide chlorhydrique à 33 °/₀ jusqu'à dissolution complète de l'oxyde, et jusqu'à ce que la dissolution aqueuse diluée reste claire. On mélange ensuite à la solution chauffée la quantité de sulfate alcalin correspondant à une molécule. En refroidissant, la solution dépose des cristaux, des sels doubles correspondants. Le sel double de potassium se dépose en cristaux prismatiques ou lancéolés; la solution contenant de l'acide chlorhydrique, se dépose en cristaux brillants, la plupart de forme prismatique. Le sel double d'ammonium forme des octoèdres semblables à ceux de l'alun.

Perfectionnements dans la production industrielle de la soude caustique, des sels fusibles de sodium et du chlore, par Martin, 26, Grande-Rue, à Asnières (Seine). — (Br. 231895. — 1er août 1893. — 8 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le chlorure de sodium dissocié par la chaleur dans un réceptacle clos, en présence de l'oxygène ou de l'air exempt d'acide carbonique, et d'une paroi perméable.

Description. — L'appareil destiné à ce mode de fabrication consiste en un four composé de cinq cornues en fer ou en terre réfractaire, doublées à l'extérieur d'un revêtement en magnésite. Ces cornues sont traversées suivant leur axe, d'un cylindre perméable en magnésie laissant un espace annulaire entre lui et la paroi de la cornue. C'est dans cet espace que l'on dépose et volatilise le chlorure de sodium. Quand le sel est volatilisé au rouge, on fait arriver de l'oxygène ou de l'air exempt d'acide carbonique. Le sel est décomposé, et le chlore se dégage; quant à la soude, elle reste dans la cornue, d'où on la retire à la fin de l'opération.

Procédé et appareil pour la décomposition électrolytique des sels des métaux avec emploi du mercure comme cathode, par Sinding-Larsen, rep. par Chassevent. — (Br. 231954. — 3 août 1893. — 10 novembre 1893).

Procédé de préparation d'alun ou de sels d'alumine purs avec production de phosphates solubles et assimilables au moyen des phosphates d'alumine naturels, par la Société Pilon frères et J. Buffet, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 231983 — 5 août 1893. — 10 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les phosphates alumineux en sels solubles, puis à traiter le produit obtenu par un sulfate alcalin ou un chlorure. Suivant l'acide employé, on obtient ainsi des sels doubles, et de l'acide phosphorique que l'on transforme en sel de soude.

Description. — On dissout le phosphate d'alumine dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, puis on ajoute à la dissolution filtrée, s'il y a lieu, du sulfate ou du chlorure de sodium, suivant l'acide employé. Il se produit des sels doubles d'aluminium et de l'acide phosphorique en solution. Pour séparer l'acide phosphorique de l'alumine, on ajoute une quantité calculée de soude caustique, de manière à précipiter le fer, et à faire du phosphate de soude qui cristallise. Le sel double d'aluminium et de soude reste en solution ; on le sépare du phosphate cristallisé, et on le transforme en alun de soude desséché ou cristallisé, soit en sel d'alumine ou en un autre alun, par la réaction connue. Quant au phosphate de soude, on l'utilise en l'état, ou on le transforme en sel de chaux.

Composé très dur et moyens de l'obtenir, par Chaplet, rep. par Casalonga. — (Br. 232034. — 8 août 1893. — 13 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un siliciure de titane fondu, cristallin, consistant à chauffer de l'acide titanique et de la silice dans un four électrique à électrodes mobiles, et dans un creuset.

Description. — Pour obtenir le siliciure fondu, on chauffe dans le creuset du four électrique, un mélange d'acide titanique ou d'un titanate, avec de la silice et du charbon. Pour le siliciure cristallisé, on emploie du fer comme agent de dissolution du siliciure fondu, et on reprend le culot par un acide, qui dissout le métal à son tour et dégage les cristaux. Cette préparation se fait avec les proportions suivantes des différents éléments :

Rutile en poudre grossière........	82 p.
Sable ou quartz concassé..........	60 p.
Coke ou charbon..................	48 p.

Composé très dur et moyens de l'obtenir, par Chaplet, rep. par Casalonga. — (Br. 232037. — 8 août 1893. — 13 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de borure de carbone, de silicium ou autres, au moyen du four, électrique par l'emploi de borate de chaux, de silice et de charbon.

Méthode de préparation de chlorure stanneux, par Léo Vignon, Place Saint-Pothin, 5, Lyon (Rhône). — (Br. 232079. — 9 août 1893. — 15 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de chlorure stanneux en solution très concentrée, par l'emploi de l'acide chlorhydrique gazeux que l'on fait réagir sur l'étain, en présence de l'eau.

Description. — On prend par exemple :

Etain grenaillé..........	100 kil.
Eau.....................	200 kil.

puis on fait arriver sur le mélange de ces deux corps un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On peut obtenir ainsi des solutions de chlorure stanneux marquant 60° à 65° B.

Préparation de solutions aqueuses de chlorure et d'oxyde stannique, par Léo Vignon, Place Saint-Pothin, 5, à Lyon (Rhône). — (Br. 232080. — 10 août 1893. — 15 novembre 1893.)

Objet du brevet.— Préparation de chlorure stannique par oxydation d'un mélange en proportions convenables, de chlorures stanneux et stannique en solution aqueuse.

Description. — On prépare du chlorure stanneux par dissolution de l'étain dans de l'acide chlorhydrique. Lorsque la solution marque 35° à 40° B., l'action de l'acide chlorhydrique s'arrête, on introduit une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, mais à l'état gazeux, et on obtient une solution marquant 60° à 65° B. On transforme le chlorure stanneux en chlorure stannique au moyen d'un courant de chlore.

$$SnCl^2 + Cl^2 + (H^2O)^2 = SnO^2 + 4HCl$$

Mais cette proportion de 4HCl qui provient de la dissociation du chlorure stannique formé, pour un équivalent d'oxyde stannique, n'est pas celle qui convient le mieux pour l'emploi sur soie.

Pour oxyder un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique, on prend une solution de chlorure stanneux à 60°-65° B., on la divise en 1. 2. 3..... n parties; ou en 1, 2, 3, ou n-1 de ces parties qui sont oxydées par le chlore, pour les mélanger avec n-1 2 3 ou 1 partie de chlorure stanneux. On aura ainsi trois systèmes.

a) 1 partie de chlorure stanneux et 1 p. de chlorure stannique.

$$SnO^2 + 4HCl + SnCl^2 + H^2O = SnO^2 + SnO + 6HCL$$

b) 2 p. de chlorure stanneux et 1 p. de chlorure stannique.

$$SnO^2 + 4HCl + 2\ SnCl^2 + 2\ H^2O = SnO^2 + (SnO)^2 + 8HCl$$

c) 1 p. de chlorure stanneux et 2 p. de chlorure stannique.

$$(SnO^2)^2 + 8HCl + SnCl^2 + H^2O = (Sn\ O^2)^2 + SnO + 10\ HCl$$

L'oxydation sera terminée par les chlorates ou par autres moyens.

a) $3\ SnO^2 + 3\ SnO + 6\ (HCl)^3 + Na\ ClO^3 = 6\ SnO^2 + 18\ HCl + Na\ Cl$

b) $3\ SnO^2 + 6\ (SnO)^2 + 8\ (HCl)^3 + 2\ Na\ ClO^3 = 9\ SnO^2 + 24\ HCl + 2NaCl$

c) $6\ SnO^2 + 3\ SnO + 10\ (HCl)^3 + Na\ ClO^3 = 9\ SnO^2 + 30\ HCl + NaCl$

a) $3\ SnCl^4 + 3\ SnCl^2 + H^2O + NaClO^3 = 4\ SnCl^4 + 2\ SnO^2 + 2\ HCl + NaCl$

b) $3\ SnCl^4 + 6\ SnCl^2 + 2\ NaClO^3 = 6\ SnCl^4 + 3\ SnO^2 + 2\ NaCl$

c) $6\ SnCl^4 + 3\ SnCl^2 + NaClO^3 + H^2O = 7\ SnCl^4 + 2\ SnO^2 + 2HCl + NaC$

Procédé de préparation du musc artificiel et de carbures nitrohydrogénés du groupe $C^{11}H^{16}$. Certificat d'addition au brevet pris le 14 janvier 1889, par A. Baur, rep. par Armengaud jeune.— De Laire, concessionnaire à Paris. — (Br. 195360. — 18 août 1893.— 20 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés nitrés aromatiques, en prenant pour base,

non seulement les carbures aromatiques du brevet principal, mais des hydrures de ces carbures aromatiques, tels que le dihydrobutylxylène et ses analogues.

Description. — Préparation du trinitrobutylxylène au moyen du dihydroxylène. On prend :

Dihydroxylène...................	108 gr.
Sulfure de carbone..........	500 gr.
Chlorure de butyle tertiaire......	92 gr.

On additionne peu à peu d'environ 20 gr. de chlorure d'aluminium. On chauffe au bain-marie, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, on distille à la vapeur le carbure formé, et on le fractionne. Les parties bouillant entre 190° et 210° contiennent principalement du déhydrobutylxylène.

D'autre part, on introduit :

Déhydrobutylxylène..........	500 gr.

dans un mélange de :

Acide azotique fumant 1 p.......	600 à 800 gr.
Acide sulfurique fumant 2 p....	»

On chauffe pendant quelques heures au bain-marie, jusqu'à ce qu'un échantillon versé dans l'eau se solidifie de suite. Alors on jette toute la masse dans de l'eau, et on fait cristalliser les nitro-dérivés obtenus, dans l'alcool.

Procédé de préparation de p-éthoxy et p-méthoxy-phénylsuccinimide, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232134. — 11 août 1893. — 15 novembre 1893.) Voir le brevet allemand 1894, p. 8.

Procédé et appareils perfectionnés pour la fabrication du chlore par électrolyse d'une solution d'acide chlohydrique, par la Société de produits chimiques du Nord et Lambert, rep. par Chassevent. — (Br. 232129. — 11 août 1893. — 15 novembre 1893.)

Procédé pour la préparation d'iodo-dérivés du succinimide et de succinimides substitués, par la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232135. — 11 août 1893. — 15 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour la production d'iodo-dérivés du succinimide et de succinimides substitués : p-éthoxy et p-méthoxyphénylsuccinimides, consistant à traiter ces corps en dissolution acétique, par l'iode ou l'iodure de potassium.

Description. — Dans une dissolution chaude de 40 p. 0/0 de para-éthoxyphénylsuccinimide dans 200 p. 0/0 d'acide acétique cristallisable, on fait couler une dissolution de 80 p. 0/0 d'iode et 50 p. 0/0 d'iodure de potassium dans de l'eau. Par refroidissement, la combinaison iodée se sépare sous forme de cristaux courts prismatiques ou d'octaèdres rhomboïdaux, qui, vus par transparence, sont rouge-rubis. Pulvérisés, ils forment une poudre rouge fusible à 175° C. avec une coloration moins brillante. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et l'acide acétique glacial, mais peu dans l'eau. En solution aqueuse, ce corps se décompose en para-éthoxyphénylsuccinimidé, iode et iodure de potassium. Le dérivé du para-méthoxyphénylsuccinimide s'obtient de la même manière ; il est fusible à 150°. Il cristallise en cristaux noirs, qui sont rouge-rubis par transparence. Voir le brevet allemand 1894, p. 8.

Procédé et appareil pour recueillir à l'état de pureté l'acide carbonique résultant de la fermentation des jus sucrés, par la Compagnie générale de produits antiseptiques, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 232164. — 14 août 1893. — 12-18 novembre 1893).

Nouvel appareil électrolyseur et son fonctionnement, par la Société Outhenin Chalande fils et et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 232171. — 14 août 1893. — 12-18 novembre 1893.)

Procédé de préparation des dérivés alkylés des amines, par Allemand, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232181. — 16 août 1893. — 18 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés alkylés des amines aromatiques, au moyen des acides sulfalkyliques correspondants, chauffés sous pression, avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool approprié au but de l'opération.

Description. —Exemple. — Pour obtenir le violet de diméthylparafuchsine, on chauffe en autoclave pendant environ 5 heures à une température de 78° C. un mélange de :

Chlorhydrate d'aniline.................	32 k. 500
Alcool méthylique à 99 0/0 pur.........	12 k. 400
Acide chlorhydrique à 33 0/0..........	14 k. 700
Acide sulfométhylique..................	2 k.

MÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Procédé de cémentation des plaques de blindage par les gaz hydrocarbonés, avec ou sans addition de gaz ammoniac, par la Société Schneider et Cie, rep. par Brehon. Cert. d'add. au brevet pris le 15 mars 1893. — (Br. 228637 — 17 juillet 1893 — 3 novembre 1893.)

Epuration, affinage et cémentation des métaux, par de Ténar, métallurgiste à Foix (Ariège). — (Br. 231889 — 1er août 1893 — 8 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration, d'affinage et de cémentation des métaux, consistant à les oxyder, soit au moyen d'ozone ou eau oxygénée, soit au moyen du manganate de soude.

Description. — *Premier moyen* : Dans un bain composé d'eau oxygénée, on ajoute à la température de 25 ou 30° au-dessus de zéro, des minerais ou des métaux bruts divers ou mélangés, chauffés au rouge cerise. Lorsque les métaux sont éteints, on les retire, et on reconnaît l'analyse qu'ils sont complètement privés des métalloïdes qu'ils contenaient, et affinés. Lorsqu'on

désire cémenter les métaux à immerger, on ajoute au bain du chlorure de sodium; afin que les métaux ne soient pas aigres, on additionne le bain de nitrate de soude qui assouplit les métaux immergés.

2° *Deuxième moyen.* — Dans un four, un cubilot, un convertisseur quelconque, on place les métaux à froid. On les fond, puis on y ajoute du manganite de soude, et on brasse vigoureusement. L'opération est très prompte. Si l'on veut cémenter la masse liquide, on introduit dans le bain métallique, un morceau de métal de la même nature que celui formant la masse liquide, préalablement chauffé et cémenté par le premier procédé ci-dessus indiqué.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Perfectionnement au traitement des minerais et du soufre ainsi qu'aux appareils employés à cet effet, par Ryan Lewis, à Londres. — (Br. 231337 — 5 juillet 1893 — 11 octobre 1893.)

Moyens de purification des dissolutions des sels métalliques employés dans la fabrication des métaux par voie électrolytique, par Stouls,, rep. par Fayollet. — (Br. 231383 — 7 juillet 1893 — 13 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de purification des solutions salines destinées à l'électrolyse consistant à multiplier les surfaces des récipients dans lesquels s'opère la décantation des solutions, soit en faisant usage de cloisons de subdivision disposées ou non en chicanes dans le bassin ou récipient, soit en se servant de bassins de faible hauteur. Cette multiplication des surfaces étant ou non combinée avec l'action d'une température maintenant la solution à 40° ou 50° environ, pouvant être modifiée à volonté, et une circulation d'air faite dans la masse de la solution, dans le but d'oxyder les matières en suspension, et d'uniformiser la température.

Pan d'amalgamation, par Simmons, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 231551 — 15 juillet 1893 — 24 octobre 1893.)

Procédé pour affaiblir la cohésion moléculaire de la couche superficielle des objets métalliques, par Huber, rep. par Blétry. — (Br. 231557 — 15 juillet 1893 — 24 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement par l'électricité, d'objets métalliques pour obtenir par exemple, une oxydation rapide et intense dans le but de préparer les objets pour l'adoucissement de leur surface.

Description. — Soit par exemple un rouleau d'étain, on le plonge dans une solution saline de 1 partie de fluorure d'ammonium dans 200 p. d'eau, on met le rouleau au pôle positif. — Si c'est du zinc ou du plomb que l'on veut traiter, on fait une solution de :

Iodure de potassium	5 p.
Eau	150 —

Pour le fer, on emploie le fluorure de sodium ; pour le plomb, on fait un bain de :

Chlorate de potassium	1 p.
Sulfate d'ammonium	10 —
Eau	100 —
Acide sulfurique	20 —

Puis, on débarrasse l'objet de la solution saline, en le trempant dans une solution ammoniacale, et on fait passer un courant en mettant l'objet à la cathode. Ensuite, on lave l'objet, et on le soumet à l'action de la chaleur, pour volatiliser le sel ammoniacal. Puis, pour enlever l'oxyde qui a pu se former à la surface, on soumet de nouveau l'objet à un courant électrique, en le mettant à la cathode.

Procédé de production du cuivre par électrolyse, par la Société l'Électrolyse, rep. par Armengad jeune. — (Br. 231825 — 28 juillet 1893 — 3 novembre 1893).

Objet du brevet. — Production économique du cuivre électrolytique du cuivre homogène sans cristallisation, directement utilisable en faisant déposer le cuivre provenant de la décomposition de l'électrolyte, par un courant de grande intensité sur une cathode constituée par un cylindre tournant rapidement en regard des anodes et émergeant du liquide électrolysé, afin que l'hydrogène qui produirait la polarisation due à la grande intensité du courant soit évité, à la fois par l'exposition à l'air des surfaces successives de la cathode, et par le frottement de celle-ci contre le liquide.

Procédé pour recouvrir les objets métalliques d'une couche d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, par Broadwell et Grier, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 232028 8 août 1893 — 13 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de revêtement d'objets métalliques par de l'aluminium, ou un alliage d'aluminium, consistant à tremper les objets dans un bain de chlorure d'étain ou de fer, de fluorure d'étain ou de zinc, puis à le plonger dans un bain d'aluminium.

Perfectionnements dans les compositions minérales titaniques et leurs applications industrielles, par la Société dite « The Virginia Phosphate and Paint Company », rep. par Thirion. — (Br. 232170 — 14 août 1893 — 18 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser les propriétés de certains minerais de titane tels que la ménakanite, le rutile, l'anatase et la brookite. On les trouve ordinairement mélangés en proportions variables. Ces minerais, séparés des substances auxquelles ils sont mêlés, et réduits en poudre fine, ont une assez grande affinité pour l'asphalte et d'autres hydrocarbures formant avec ceux-ci un mélange ou une composition comparativement fixe, qui résistera à une température beaucoup plus élevée que celle qui fait fondre et couler l'asphalte. Ces mélanges de minerais de titane et d'asphalte sont très bons pour recouvrir et protéger le fer contre les agents corrodant les surfaces métalliques, le fond des navires, etc.

Description. — On prend 30 à 50 grammes d'asphalte, on les liquéfie, en y ajoutant un peu de térébenthine. Pour faire des pavés, on emploie 10 à 20 % d'asphalte et on comprime. Pour constituer un enduit protecteur sur du fer ou de l'acier, il est bon de chauffer à 150°-250° et au delà. On peut produire par l'emploi de ce mélange, de l'oxyde magnétique de fer sur ce métal, couche qui est très adhérente. Pour cela, il suffit de chauffer ainsi qu'il a été dit, et de gratter la couche d'asphalte titanifère. Pour traiter les plaques de blindage, on peut avoir recours au procédé de cémentation pour carburer les surfaces des plaques. A cet effet, on traite la plaque dans un four, en contact avec une couche de minerai titanique mélangé avec du charbon ou des matières carbonées, et on maintient quelques heures à une température élevée.

ÉLECTRICITÉ.

Nouvel isolant calorifuge à base de liège, par Meunier et Guénot, rep. par Carénou. — (Br. 228966. — 28 mars 1893. — 26 juin 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouvel isolant calorifuge à base de gélatine, de silicate de soude et de liège.

Description. — On prend :

Eau	100	parties.
Gélatine ordinaire (colle forte)	20	—
Silicate de soude en solution concentrée	50	—
Carbonate de soude cristallisé	35	—
Liège en morceaux de la grosseur d'un pois	100	—

On dissout la gélatine à chaud, puis on ajoute le silicate de soude en solution concentrée, et l'on incorpore par agitation le reste des substances.

Pile primaire régénérable à électrodes insolubles à base de plomb, par la Société anonyme pour le travail électrique des métaux, rep. par Fayollet. — (Br. 230904. — 15 juin 1893. — 26 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Pile ayant comme électrode positive dépolarisante une électrode en bioxyde de plomb, et comme électrode négative, une électrode à base de plomb spongieux. L'électrolyte est constitué par de l'acide sulfurique dilué. Le plomb spongieux est obtenu par réduction d'un sel ou d'un oxyde de plomb, par voie chimique ou électrolytique. Les éléments sont groupés en quantité. Quand cette pile a servi, pour la régénérer, il suffit, comme pour les piles primaires, de la faire traverser par le courant inverse d'une autre pile.

Nouveau procédé pour enduire de plombagine les moules, noyaux, cathodes employés pour l'obtention des métaux par voie galvanoplastique, par Stouls, rep. par Fayollet. — (Br. 231042. — 22 juin 1893. — 2 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diluer la plombagine dans du lait, et à étendre le mélange sur les moules, noyaux, etc.

Perfectionnement dans les électrodes employées pour la décomposition électrique des sels métalliques, par Maxwell Lyte, rep. par Chassevent. — (Br. 231099. — 24 juin 1893. — 3 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'électrodes, consistant essentiellement dans la combinaison avec une électrode en charbon creux, fermée dans le bas et ouverte dans le haut, d'un noyau en métal ou en alliage fusible, à une température égale ou moindre que celle du sel à décomposer, de façon que ce noyau se fonde et forme à l'état liquide un contact électrique intime avec le charbon de l'électrode, sans y exercer d'effort de nature à le faire éclater, par suite de la dilatation du métal. La borne de l'électrode se met en communication électrique avec le noyau fondu, par une tige conductrice qui trempe dans ce noyau.

Nouveau filament pour production de lumière électrique par incandescence, par Perrin, rep. par Chassevent. — (Br. 231047. — 22 juin 1893. — 2 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire le filament d'oxydes terreux ayant la propriété d'émettre de la lumière par leur incandescence.

Charbon électrique et ses applications, par Girard et Street, rep. par Chassevent. — (Br. 231211. — 29 juin 1893. — 6 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer en graphite du carbone ordinaire, plus spécialement du noir de fumée, du coke des cornues, en le soumettant à une température élevée au moyen d'un arc électrique.

Nouveau système de galvanoplastie, par De Meritens, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 231261. — 3 juillet 1891. — 9 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du sucrate de chaux en galvanoplastie, et préparation par voie électrolytique des sels doubles, triples, etc., employés dans le dépôt d'alliages et de bronze.

Description. — On fait du sucrate de chaux, on décante au clair dans un vase où l'on met des anodes de cuivre, etc., entre les deux anodes une cathode d'un métal quelconque. On fait traverser un courant de 1 à 2 volts. Il se forme un dépôt d'alliage.

Système de préparation chimique de filaments pour lampes électriques à incandescence, par de Changy fils et Depoux, rep. par Assi et Genès. — (Br. 231958. — 3 août 1893. — 10 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'augmenter l'éclat et la durée de la lumière des

lampes à incandescence. On peut traiter les filaments destinés à cet usage, avant ou après carbonisation par le procédé au zircone, lanthane, etc.

Description. — Après carbonisation, on trempe les filaments dans une solution chaude de nitrate de magnésie, de zircone, de lanthane. On prend :

Nitrate de magnésie	20	parties en poids.
Zircone	10	—
Oxyde de lanthane	10	—
Eau	50	—

On laisse en contact 48 heures, puis on sèche et carbonise. Si on traite avant carbonisation, on retrempe après cette dernière opération dans la solution, en laissant séjourner moins longtemps les filaments.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Bourre servant à maintenir secs les paquets d'explosifs, par KŒNIGS, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 229416. — 17 avril 1893. — 18 juillet 1893).

Objet du brevet. — Mélange destiné à maintenir secs les paquets d'explosifs, et à servir comme bourre pour des trous de mine. Ce mélange se compose d'une poudre inerte, comme matière formant corps absorbant, tel que sable, gravier, brique pilée, etc, et d'un corps ou d'une dissolution (?) d'un corps hygroscopique, tel que le chlorure de calcium, la carnallite, etc. Le but de ce produit est double : d'une part, il consiste à préserver l'explosif contre l'action nuisible de l'humidité, pendant son transport, ou pendant le temps où on le conserve, d'autre part, à envelopper, par la formation de vapeur d'eau provenant de la vaporisation de l'eau du corps hygroscopique, la flamme de l'explosion, de manière à l'empêcher d'enflammer le grisou.

Description. — Pour atteindre ce but, le mélange le plus convenable est le suivant :

Gravier, sable, etc; environ	8 p.
Chlorure de calcium sec et pur	20 p.

Perfectionnements à la fabrication et au traitement des explosifs, par la SOCIÉTÉ DITE « THE WAR AND SPORTING SMOKELESS POWDER SYNDICATE LIMITED », rep. par Mosenthal. — (Br. 231431 — 10 juillet 1893. — 16 octobre 1893).

Objet du brevet. — Appareil et procédé consistant : 1° à employer comme agents agglomérants pour les explosifs nitrés, l'aldéhyde, l'éther formique, le camphre mélangés avec des diluants tels que benzine, amarine (?) essence de pétrole ; 2° dans l'emploi comme agglomerants et modérateurs dans les explosifs nitrés, d'acétates d'amyle, d'oxalate d'éthyle, de mono, di et triacétine, et de kétones et acétates à point d'ébullition elevé ; 3° dans la gélatinisation des explosifs nitrés par pression ; 4° dans l'emploi comme modérateur dans les explosifs nitrés, des nitrobenzines, nitronaphtalines, etc ; 5° dans la fabrication des explosifs agglomérés, des amidons nitrés.

Description : — Pour préparer l'explosif nitré, on prend :

Fulmi-coton en pâte	92 p.
Coton nitré soluble	8 à 12 %
Résine	8 p.

et après malaxage, on ajoute un mélange de :

Camphre	40 à 60 parties.
dissous dans Benzine	120 à 19[illegible] —

Puis on retire la masse du malaxeur, et on la met à volonté en grains, en bandes, etc., puis on soumet l'explosif à l'action de la chaleur pour volatiliser la benzine.

2° On prend :

Fulmicoton	92 parties.
Résine	8 parties.

On verse dans le malaxeur, et on ajoute à 100 parties de ce composé, 250 parties d'aldéhyde concentré qu'on aura additionné d'avance de 60 parties de benzine; puis on procède comme ci-dessus.

3°

Fulmi-coton	62 parties.
Acétate d'amyle	37 —

et on prend :

Mélange ci-dessus	100 parties.
Camphre	15 à 20 parties.
ce dernier est dissous préalablement dans de la benzine	80 à 122 —

4°

Fulmi-coton	65 parties.
Acétate d'amyle	35 —
à ce mélange dont on prend	100 —
on ajoute Aldéhyde	100 —
Ether	58 —

Perfectionnements à la préparation des poudres et dynamites, par ROUX, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232068. — 9 août 1893. — 15 novembre 1893).

Objet du brevet. — Perfectionnements dans la préparation des poudres et dynamites, par l'emploi du picro-crésylate d'ammoniaque, produits dénommés « *Welterines* ».

Description. — Welterine, n° 1 pour emploi général et exportation.

Picro-crésylate d'ammoniaque	40 %
Nitrate de baryte	60 %

Mélange d'une fixité absolue.

Welterine n° 2

Picro-crésylate d'ammoniaque	40 %
Nitrate de soude	60 %

Ne convient que pour la consommation locale.

Grisoutines. — Welterine A.

Picro-crésylate d'ammoniaque.....	20 °/₀
Nitrate d'ammoniaque.....	80 °/₀
B — Picrocésylate....................	10 °/₀
Nitrate d'ammoniaque	90 °/₀

Destinées aux mines grisouteuses.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC.

Nouveau procédé de vulcanisation du caoutchouc, par J. M. Raymond. — (Br. 231883. — 31 juillet 1893. — 8 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans un nouveau procédé de vulcanisation du caoutchouc à froid et son application, et dans l'emploi : 1°) de la benzine ou de ses dérivés additionnés d'une quantité déterminée de camphre en solution avec du chlorure de soufre, pour opérer la vulcanisation du caoutchouc. Cette addition de camphre en faible proportion dans la solution de benzine et de chlorure de soufre, a pour but d'assurer la stabilite de cette dernière. — 2°) dans l'addition, suivant les cas, d'une petite quantité d'acide oléique.

Description. — ***Exemple*** : On prend

Benzine..	30 à 50 p. en poids
Camphre............	20 5 p.
Chlorure de soufre...	1 à 2 p.
Acide oléique.... ..	1 à 2 p. pour la conservation du caractère adhésif.

La durée de la trempe est variable.

Procédé de fabrication du géraniol, par Bertram, rep. par Nauhardt. — (Br. 231456. — 11 juillet 1893. — 16 octobre 1893). (1).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du géraniol $C^{10} H^{18} O$, ou essence de citronnelle. D'après Gladstone (*Jahresbericht für Chemie* 1872, p. 815.) et d'après Wright (*Jahres : fur Chemie* 1875, p. 850) la substance principale de l'essence de citronnelle est le citronellol, $C^{10} H^{18} O$ bouillant à 200° d'après Gladstone, et 210° d'après Wright, avec un commencement de decomposition. Kramer (*Examination of the oil of Androp Nardus* (*Citronnella oil*) Cincinnati 1887), a trouvé dans cette essence un terpène $C^{10} H^{16}$ bouillant entre 160-170°, un aldéhyde $C^7 H^{14} O$, un alcool isomère du bornéol $C^{10} H^{18} O$, le citronellol bouillant à 217-222°, de l'acide acétique, de l'acide valerianique sans doute sous forme d'éther. Schimmel et Ce (*Handelsbericht* 1888, avril 11 octobre), ont constaté que l'aldéhyde de Kramer était identique au citronellol découvert par eux dans certaines essences d'eucalyptus. D'après Dodge (*Journal de Chimie américain* 1889 p. 456), l'essence de citronnelle contient un aldehyde $C^{10} H^{18} O$ (?) aldéhyde de citronnelle ayant son point d'ébullition entre 202-207° et un alcool bouillant entre 224-226°, il y a encore un terpène $C^{10} H^{16}$, probablement un limonène. D'après Bertram, l'essence de citronnelle contient des terpènes divers, camphène et dipentène, ainsi que le citronnellol ou aldehyde de citronnelle. En outre, on y rencontre un alcool bouillant entre 230-235° qui est identique au géraniol, accompagné d'éthers divers.

Description. — 1°) Pour isoler le géraniol, on procède ainsi qu'il suit : On agite 100 kil. d'essence de citronnelle avec 20 à 40 kil. d'une solution concentrée de bisulfite de soude ; après refroidissement, on sépare l'essence du sulfite cristallisé de citronnellol par expression. L'essence obtenue de cette manière est chauffée avec une dissolution de 5 kil. d'hydrate de potasse dans 25 kil. d'alcool. On sépare l'alcool par distillation, puis on distille à la vapeur d'eau. Le géraniol est épuise par distillation fractionnée, soit dans le vide, soit en présence de vapeur d'eau. — 2°) 100 kil. d'essence de citronnelle sont mêlés avec une dissolution de 3 kil. d'hydrate de potasse dans 50 kil. d'alcool. Le mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition, pendant 2 ou 3 jours, en faisant refluer le produit distillé. On sépare ensuite l'alcool par distillation, et on traite le résidu comme ci-dessus. En employant l'autoclave, il suffit de chauffer à 120° pendant 1 heure.

Nouveau genre de cire à tous usages dite cire rapide, par Guillot, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 231440.— 10 juillet 1893. — 16 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une cire destinée à tous les usages, et composée de cire, de noir, de benzine.

Description. — Les proportions du mélange sont les suivantes :

Cire végétale..........,	86 gr.
Noir végétal.............	14

Puis on prend :

Mélange ci-dessus........	35 p.
Benzine.........	55 p.
Cire blanche..............	10 p.

Perfectionnements dans la préparation de siccatifs préservatifs et des compositions siccatives, pour vernis, huiles et autres substances analogues, par Hoger, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231478. — 11 juillet 1893. — 16 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition aux substances siccatives d'oxyde de manganèse et de chaux.

---

(1) Voir le mémoire complet de MM. Tiemann et Semmler dans le numéro de Février 1894, du *Moniteur scientifique* p. 89.

Description. — On dissout du chlorure de manganèse ou du sulfate ; on y ajoute de la chaux éteinte pulvérisée, et on agite fortement.

Les proportions à employer sont :

Chlorure de manganèse..	151 p.
Chaux éteinte............	74 p.

Quand le mélange est très noir, on le sèche, on le réduit en poudre et l'ajoute au vernis.

INDUSTRIES DIVERSES

Procédé de conservation des aliments, par Louis HAUSLER, à Hambourg. — (Br. 229994. — 10 mai 1893. — 18 août 1893).

Objet du brevet. — Procédé de conservation des aliments, consistant à les immerger dans une solution glycérique d'acide borique appelé *boroglycéride.*

Description. — On chauffe de la glycérine, de manière à en éliminer l'eau, on y ajoute ensuite de l'acide borique, de façon à produire une masse gélatineuse. Pour conserver les aliments, on ajoute de la gélatine à ce boroglycéride, et on les y laisse pendant longtemps, 20 à 30 heures, puis on fond le tout au bain-marie. La masse est ensuite mise à refroidir, et pendant qu'elle est semi-liquide, on y place les corps à conserver, de manière à couvrir complètement (1).

Remède contre le « Peronospora », par STRAUTZ, à Presbourg (Hongrie), rep. par Blétry. — (Br. 230201. — 19 mai 1893. — 23 août 1893).

Objet du brevet. — Mélange destiné à la destruction du *Peronospora infestans,* champignon qui occasionne la maladie des pommes de terre, et composé et d'alun et *d'assa fœtida* comme éléments principaux.

Description. — On prend :

Alun .... 20 kilogrammes.

on le pulvérise, et on le dissout dans de l'eau bouillante. On ajoute ensuite à la liqueur refroidie

Assa fœtida	100 grammes.
Ether acétique	5 kilogrammes.

et on complète 100 litres d'eau.

Nouveau procédé d'enfleurage, par MESNARD, rep. par Blétry. — (Br. 230134. — 16 mars 1893. — 25 août 1893.

Objet du brevet. — Procédé d'enfleurage consistant à maintenir les fleurs employées dans un certain état d'humidité à chaud, et à imprégner avec les essences qui se dégagent des bandes de toile recouvertes d'un corps gras.

Description. — On pique les fleurs dans un grillage dont est garni un bac dans lequel circule un courant d'eau, ou qui contient de la mousse humide, de manière à conserver les fleurs à l'état frais aussi longtemps que possible. Les têtes des fleurs sont disposées de telle sorte qu'elles soient toutes sur un même plan horizontal, et de préférence recouvertes d'une gaze légère. Les fleurs ainsi préparées sont mises en contact avec une toile sans fin chargée d'un corps gras, et maintenue à un degré de ramollissement convenable.

Remplace-plâtre liquide, par LAUTIER, rue Bertrand, 40, à Béziers.— (Br. 230387. — 29mai 1893. — 7 septembre 1893).

Objet du brevet. — Produit liquide destiné à remplacer le plâtre dans la vinification, la conservation et la guérison des vins assez troubles.

Description. — Ce produit se compose de : (2).

Tannin	60 grammes.
Gélatine épurée au bain-marie dans du vin	10 —
Eau distillée dans laquelle on a fait macérer des bois tannifères,	180 grammes.

Cette dose est pour 100 litres de vin.

Appareil nommé lactoscope destiné à déterminer la richesse du lait en crème, par POVLSEY BERG. — (Br. 228272. — 23 février 1893. — 30 mai 1893)

Objet du brevet. — Appareil permettant de déterminer la teneur du lait en crème, consistant en plusieurs disques, munis de rainures et plats bords, qu'on installe horizontalement, les uns au dessus des autres dans un récipient annulaire, formé par deux cylindres concentriques. On a ainsi une série de cases, dans lesquelles on place des éprouvettes contenant le liquide à essayer. On imprime un mouvement de rotation à l'appareil, et la crème est séparée par la force centrifuge.

---

(1) N'existe-t-il pas un article de loi qui punit les altérations, falsifications et additions de substances nuisibles aux aliments, et que poursuit ceux qui autorisent et mettent en vente les produits ainsi altérés ? C'est bien le cas ici. Or, à accepter de pareils brevets, le gouvernement ne semble-t-il pas couvrir de sa protection la vente de produits interdits ?

(2) 60 gr. de tannin c'est une belle dose pour 100 litres de vin. Il est vrai qu'il y en a une grande partie précipitée par la gélatine. En tout cas, c'est un mélange bien bizarre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de préparation de ferricyanures, par le docteur Karl Beck, à Stuttgart. — (Br. allemand B. 15459. — 28 novembre 1893. — 29 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de ferricyanures, consistant à traiter les ferrocyanures par un persulfate.

Description. — Mon procédé fournit un moyen avantageux de transformer pratiquement et sans perte sensible les ferrocyanures en ferricyanures. L'oxydation est des plus nettes, au moyen d'un persulfate alcalin. Ces derniers sels se trouvent aujourd'hui dans le commerce. J'emploie de préférence le persulfate d'ammonium, à cause de sa solubilité. La réaction a lieu à froid ; mais on l'active beaucoup en chauffant. Elle est exprimée par l'équation :

$$2 (Fe\,Cy^6\,K^4) + S^2O^8\,(Az\,H^4)^2 = Fe^2\,Cy^{12}\,K^6 + SO^4\,K^6 + SO^4\,K^2 + SO^4\,(AzH^4)^2.$$

On sépare les produits par cristallisation fractionnée.

Procédé pour obtenir le chlorure ferrique soluble et stable, par Ch.-A. Burghardt, à Manchester — (Br. allemand B. 14947. — 8 juillet 1893. — 5 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour obtenir le chlorure ferrique à l'état solide et stable, consistant à ajouter le perchlorure de fer à une liqueur de sel Glauber en voie de cristallisation.

Description. — Je fais un mélange intime de sel marin et d'oxyde de fer en proportions équivalentes (6 Na Cl pour 1 Fe^2O^3). Les deux produits finement pulvérisés et séchés à part sont, après mélange, additionnés d'une petite quantité d'eau ; je fais arriver dans la pâte, en remuant, un mince filet d'acide sulfurique. Les proportions sont :

Sel marin..	250 parties.
Oxyde de fer Fe^2O^3..................................	100 —
Acide sulfurique ($SO^4\,H^2$)................................	225 —

On chauffe à 100° jusqu'à ce que le mélange soit pris en masse ; on porte alors à 150-180, et lorsque la masse est devenue jaune, on laisse refroidir et conserve le produit sous cette forme pour l'usage.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé de précipitation du bismuth, du plomb et de l'argent, de solutions métalliques chargées de sels de cuivre, par W. H. Wynne et dr W. Stahl, à Niederfischbach, près Kirchen s/Sieg. — (Br. allemand W 9184. — 17 mai 1893. — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de précipitation du bismuth, du plomb et de l'argent dissous dans les liqueurs chargées de sels de cuivre, résultant du grillage des minerais en présence de chlorures alcalins ou alcalino-terreux, et de la lixiviation du produit grillé, consistant à précipiter les métaux bismuth, plomb et argent à l'état de chromates basiques, d'où l'on isole ensuite le métal par des moyens appropriés.

Description. — Les solutions à précipiter ne doivent pas être trop acides. On les additionne d'une quantité de chromate de sodium correspondant à leur teneur en sels de bismuth, plomb et argent, variant pour les minerais de la région entre 3 et 10 kilogrammes. En chauffant la liqueur à 60° environ, par injection directe de vapeur, les métaux précipités se séparent sous forme de chromates basiques. La petite proportion d'argent qui reste encore en dissolution est précipitée par un iodure soluble. La liqueur se sépare sans peine, par décantation ou filtration du précipité dense. Le cuivre déplacé de la liqueur par le fer est très pur.

Le précipité de chromates basiques est fondu avec de la soude calcinée ; en reprenant par l'eau, on récupère le chromate nécessaire pour une opération suivante. Les carbonates ou oxydes formés sont séparés par voie sèche ou humide, suivant les procédés connus.

Procédé de séparation électrolytique des métaux lourds des solutions de leurs chlorures, par H. Barbanson, à Bruxelles. — (Br. allemand B. 14769. — 29 mai 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé pour séparer par électrolyse les métaux lourds des solutions de leurs chlorures, dans un bain séparé en deux compartiments par une cloison poreuse, consistant à faire circuler la solution du chlorure métallique dans la cellule contenant la cathode, tandis que la cellule où plonge l'anode est remplie par une solution alcaline (alcali caustique ou carbonaté, ou terre alcaline) à laquelle on peut ajouter telles substances convenables pour en augmenter la conductibilité.

Description. — Soit une auge divisée en deux compartiments séparés par une cloison poreuse. Dans l'un d'eux plonge la cathode formée par une plaque mince de cuivre ; dans l'autre, l'anode en charbon, ou de préférence en fonte brute très carburée. La solution du chlorure métallique circule dans la cellule négative avec une vitesse réglée de telle sorte qu'elle quitte la cellule entièrement débarrassée de métal. Dans la cellule positive, l'anode plonge dans une lessive alcaline concentrée et chaude que l'on maintient en continuelle agitation. Cette lessive peut être additionnée de sels qui en augmentent la conductibilité, tels que chlorures de calcium, magnésium, sodium, etc. Le chlore qui tendait à se dégager au contact du pôle positif est continuellement absorbé par la lessive alcaline, et réduit au contact du diaphragme poreux ; l'anode est ainsi très peu attaquée.

Perfectionnement aux réactifs employés au traitement des minerais d'or et d'argent par la voie humide, par E. Noriega, à Mexico, et H.-H. Lake, à Londres. — (Br. anglais 17661 du 4 octobre 1892.)

Les réactifs consistent en solutions de protochlorure de cuivre ou de chlorure double cuproso-ferreux. On obtient ces solutions en traitant par la vapeur d'eau des mélanges de sulfate de cuivre et chlorure de sodium, en présence de cuivre ou de fer métallique. On peut se servir de ces liqueurs avec ou sans addition de cyanure.

Procédé de fabrication de ferro-manganèses peu carburés, par W.-H. Greene et W.-A Wahl, à Philadelphie (Etats-Unis). — (Br. allemand C. 7969. — 30 janvier 1893. — 15 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'alliages de fer et de manganèse peu carburés, consistant à réduire du minerai de manganèse comme la pyrolusite, par calcination dans une atmosphère de gaz réducteurs, puis à fondre sous un flux convenable l'oxyde de manganèse obtenu, avec du ferro-silicium ; le silicium réduit l'oxyde de manganèse dont le métal s'allie au fer et passe lui-même à l'état d'acide silicique, qui forme avec les bases du fondant un silicate fusible.

Description. — On chauffe au rouge dans un four approprié, le minerai de manganèse finement broyé, et l'on dirige sur la charge des gaz réducteurs, gaz d'eau, vapeurs d'hydrocarbures, hydrogène, ou, de préférence, les gaz de haut-fourneau. Il est important de mener la réduction le plus loin possible, pour avoir un produit formé presque uniquement de protoxyde de manganèse, Mn O, qui cède au fer deux atomes de manganèse en échange de un atome de silicium, tandis que l'oxyde Mn^3O^4 ne fournit que trois atomes de Mn pour deux de Si.

On fond, d'autre part, le ferro-silicium ou fer spéculaire silicié dans un four à sole alcaline, calcaire ou magnésienne. On ajoute au métal fondu l'oxyde de manganèse mélangé à un fondant convenable. On active l'échange des métaux en remuant la charge.

Exemple : On possède un ferro-silicium contenant 88 °/₀ de fer, 10 °/₀ de silicium, 1 °/₀ de charbon. On calcule d'après la réaction :

$$2\,MnO + Si = Si\,O^2 + 2\,Mn$$

où 28 parties de silicium équivalent à 109.5 parties de manganèse les proportions d'oxyde de manganèse à employer. On prendra environ :

Ferro-silicium de la composition indiquée	50 parties
Protoxyde de manganèse	35 —
Chaux	25 —

Le métal obtenu est composé de :

Fer	70 °/₀ environ.
Manganèse	29 —
Carbone	0.7
Silicium	Traces.

Procédé pour souder l'aluminium, par E. Werner, à Hambourg. — (Br. allemand W. 9310. — 4 juin 1893. — 8 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour souder l'aluminium et ses alliages, consistant à employer comme flux ou fondant, un cyanure du métal employé comme soudure.

Description. — On réussit à souder l'aluminium avec l'étain pur, en prenant comme fondant du cyanure d'étain ; pour souder à l'argent, on emploie le cyanure d'argent, etc. Le moyen le plus pratique et le plus efficace consiste à mélanger ce fondant en poudre fine avec la soudure également en poudre ou en limaille, et à appliquer ce mélange sur les parties à souder, soit par insufflation, soit au moyen d'un tube dont le fond forme tamis à mailles convenablement espacées.

On peut aussi, dans certains cas, employer le fondant sous forme de solution très concentrée.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL

Procédé de préparation de vanilline, par Périgné, Lesault et Cᵉ, à Paris. — (Br. allemand P. 6347. — 15 juin 1893. — 27 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de vanilline par décomposition au moyen de l'eau et de l'alcool, du dérivé chloré de la méthylènebivanilline, formé par l'action du pentachlorure de phosphore sur la méthylène bivanilline.

Description. — On introduit peu à peu, à la température ordinaire, 1 kilogramme de méthylène bivanilline dans 3 k. 500 de pentachlorure de phosphore. La réaction est achevée par un chauffage de quelques heures au bain d'huile. Après distillation des chlorures de phosphore, on reprend le produit de la réaction par l'eau froide d'abord, puis par l'eau chaude.

La réaction qui donne ici naissance à la vanilline peut être écrite :

$$C\,Cl^2 \left\langle \begin{matrix} OC^6H^3 \left\langle \begin{matrix} CHCl^2 \\ OCH^3 \end{matrix} \right. \\ OC^6H^3 \left\langle \begin{matrix} OCH^3 \\ CHCl^2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right. + 4H^2O = 6HCl + CO^2 + 2C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} COH \\ O.CH^3 \\ OH. \end{matrix} \right.$$

Elle est presque théorique, tandis que dans les réactions de préparation habituelle par l'acétyle ou la benzoyle vanilline, le groupe aldéhydique intervient, et engendre des proportions importantes de composés accessoires résineux.

Procédé de préparation de nouveaux parfums au moyen du citral et des homologues de l'acétone, et au moyen du citronnellone et de l'acétone. — Addition au brevet H, 13419, par Haarmann et Reimer, à Holzminden.

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation des ionones homologues, consistant à remplacer dans la préparation principale l'acétone ordinaire, par la méthyléthylacétone, ou d'autres acétones homologues.

2° Procédé de préparation des ionones hydrogénées, consistant à employer le citronnellone au lieu du citral du brevet principal.

Description. — On agite pendant plusieurs jours à la température ordinaire, un mélange de parties égales de citral et de méthyléthylacétone, avec une lessive étendue de soude caustique. Le produit de la réaction est repris par l'éther. Après avoir distillé l'éther au bain-marie, on chasse par un courant de vapeur d'eau l'excès des réactifs non combinés. L'huile qui reste est séchée et distillée dans le vide. Elle passe entre 160 et 175°, sous une pression de 21 millimètres de mercure. Son odeur est particulière, mais assez faible ; en la traitant à chaud par un acide étendu (acide sulfurique à 3 0/0). elle se transforme en méthyl-ionone, qui distille entre 155 et 160° sous 24 millimètres de pression.

On obtient de la même manière le produit de condensation de l'acétone et du citronellone, bouillant à 153-156° sous 21 millimètres de pression, et qu'on purifie par rectification fractionnée dans le vide. Nous désignons ce produit sous le nom de dihydropseudo-ionone.

Procédé pour exalter l'activité des agents de condensation, par Dr G. Wendt à Berlin. — (Br allemand W 8717 — 15 novembre 1892 — 5 février 1894.)

Objet du brevet. — Emploi de la terre d'infusoires associée aux agents de condensation, dont elle augmente l'activité par les synthèses organiques.

Description. — On a condensé, dans des conditions identiques, 2 parties d'acétanilide au moyen :

a) de 1 partie de chlorure de zinc.

b) de 1 partie de chlorure de zinc enduisant 2 parties de sable fin.

c) de 1 partie de chlorure de zinc incrusté dans 2 parties de terre d'infusoires.

Le rendement en flavaniline obtenu a été pour cent parties d'acétanilide :

pour a)............ ...	3 1/2 %	environ
b)..........,...	2 %	»
c)........... .	7 %	»

On a fait un essai analogue, en condensant le chloroforme (2 parties) et la benzine (12 parties) dans des conditions identiques, en présence de :

a) 2 parties de bromure d'aluminium

b) 2 » » » et 5 parties de sable fin.

c) 2 » » » et 5 parties de terre d'infusoires.

Le rendement en triphényleméthane rapporté au poids du chloroforme employé a été :

pour a).............	32 1/2 %
b)	33 %
c)...	44 %

La terre d'infusoires est intimement mélangée à l'agent de condensation, soit par trituration, soit par adjonction à la dissolution, dans le cas du chlorure de zinc. par exemple, avant évaporation à sec.

Procédé de préparation du tétrabromure de carbone, par Farbwerke, Meitser Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-M. (Br allemand F. 6662 — 17 mars 1893 — 5 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du tétrabromure de carbone, consistant à faire agir le brome sur des solutions alcalines très diluées d'acetone, d'acide acétylacétique, déhydro-acétique, mesitonique, d'oxyde de mésityle, en general de toutes combinaisons qui n'ont pu être transformées jusqu'ici par l'action du brome sur leur solution alcaline, qu'en bromoforme.

Description. — La circonstance qui permet d'arriver jusqu'au tétrabromure de carbone par l'action du brome sur les substances précitées est l'extrême solution des liqueurs :

On prendra par exemple :

Acétone...........................	0 kilogr. 800
Eau...........	1.000 litres.
Soude caustique d — 1 33	100 à 150 litres.

On ajoute peu à peu 15 à 18 kilogr. de brome sans en verser à la fois un grand excès. Après quelques heures, le tétrabromure de carbone formé se rassemble au fond du vase; on le recueille, lave et purifie par les procédés connus.

Procédé de préparation des homologues du chlorophénol et du bromophénol, par H. Baum, à Francfort. — (Br. allemand B. 14869. — 17 juin 1893. — 1er février 1894.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'homologues du bromophénol. par l'action des alcools de la série grasse sur l'ortho ou le parabromophénol à la temperature de 150 200° C, en présence d'agents de condensation;

2° Procédé de préparation d'homologues du chlorophénol par l'action des alcools de la série grasse sur l'ortho ou le parachlorophénol, à la température de 160-200° C, en présence d'agents de condensation.

Description. — *Préparation de bromoisobutylephénol.* On chauffe pendant 8 à 12 heures au réfrigérant à reflux, en réglant la température de manière à ne pas dépasser 190-200° C. un mélange de :

Bromophénol.	17 kilogr.
Alcool isobutylique........	7.5 à 8 kilogr.
Chlorure de zinc anhydre....	8 kilogr

On reprend par l'eau additionée d'acide chlorhydrique. Le bromoisobutylephénol se sépare sous forme d'huile épaisse. On le redissout dans 4 kilogr. de soude caustique et quantité suffisante d'eau, pour le debarrasser de l'éther phénolique formé et de l'alcool isobutylique par entrainement à la vapeur d'eau. Le produit déplacé par l acide chlorhydrique de la solution alcaline, est une huile épaisse d'une odeur aromatique particulière, très persistante. Il ne peut être distillé, même dans le vide sans se détruire partiellement avec formation d'acide bromhydrique.

On prépare d'une manière anologue les autres homologues du bromophénol ou du chlorophénol.

Procédé de préparation d'homologues de la pyrazine. — Addition au brevet F. 6761 ; par Farbenfabriken, F. Bayer et Cie, à Erberfed. — (Br. allemand F. 6804. — 13 mai 1893. — 25 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Emploi des phosphates d'ammonium au lieu du carbonate ammoniacal, pour préparer des pyrazines exemptes de bases pyridiques, d'après le procédé de la demande de brevet F. 6761.

Description. — On soumet à la distillation sèche :

Glycérine......................	500 parties.
Sel ammoniac..................	125 —
Phosphate d'ammonium	42 —

On traite le produit suivant les indications de notre demande de brevet principal. Les bases pyraziniques ainsi obtenues sont exemptes de bases pyridiques.

Procédé de préparation de 1 phényle — 2,3 — diméthyle — 4 oxy — 5 pyrazolon, par le professeur Dr L. Knorr et R. Pschorr, à Iéna. — (Br. allemand K. 11086. — 6 septembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de 1 phényle — 2,3 — diméthyle — 4 oxy — 5 pyrazolon (antipyrinephénol), consistant à traiter par des agents oxydants le 1 phényle — 3 méthyle — 4 amidopyrazolon, à réduire le 1 phényle — 3 méthyle — 4 kétopyrazolon ainsi obtenu, et à méthyler le 1 phényle — 3 méthyle — 4 oxypyrazolon produit de la réduction.

Description. — Une solution acide de 1-phényle — 3 méthyle — 4-amidopyrazolon, comme celle que l'on obtient en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le 1-phényle — 3 methyle-mononitrosopyrazolon, est coulée lentement dans un excès de solution de perchlorure de fer.

On sépare par le filtre la petite quantité d'acide rubazonique dont on ne peut empêcher la formation en petite quantité, quelles que soient les conditions de l'expérience, et l'on extrait par l'éther ou le chloroforme le 1 phényle — 3 méthyle — 4 kétopyrazolon de la liqueur à peine acide. On l'isole de la solution éthérée ou chloroformique, en agitant celle-ci avec du bisulfite de sodium qui forme avec lui un composé bien cristallisé. On dédouble ensuite celle-ci par les moyens connus, par exemple au moyen d'acide sulfurique dilué.

Le 1 phényle — 3 méthyle — 4 kétopyrazolon est en cristaux fondant vers 119°, aisément solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, peu solubles dans les hydrocarbures légers du pétrole.

Pour le transformer en alcool correspondant, il est inutile de l'isoler de sa combinaison bisulfitique. On dissout celle-ci dans l'eau, et on la traite par l'amalgame de sodium, en ayant soin, par des additions d'acide acétique de maintenir la liqueur toujours légèrement acide. Le 1-phényle — 3 méthyle — 4 oxypyrazolon se sépare de la liqueur sous forme de précipité jaunâtre. Recristallisé dans l'eau bouillante, cet alcool se présente en aiguilles fondant en se décomposant vers 189-193° C. Il est soluble dans les acides ou les alcalis étendus ; il est déplacé de ces dernières solutions par l'acide carbonique. Les oxydants le retransforment en la kétone correspondante. Bouilli en solution alcaline concentrée, il se dédouble comme celle-ci.

Traité par les agents connus de méthylation, ce composé se transforme en un dérivé de l'antipyrine, la 4-oxyantipyrine.

Préparation d'éthers d'après le procédé du brevet 32083. — Addition audit brevet par le Dr Eugen Schaal, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. allemand Sch. 7002. — 1er février 1890. — 11 janvier 1894.)

Objets du brevet. — 1) Procédé de préparation d'éthers ou acides résiniques, d'après le procédé du brevet 32083, consistant à chauffer sous pression réduite à $\frac{1}{2}$ atmosphère, les acides résiniques des copals, de la résine animé, des conifères (colophane, poix de Bourgogne, térébenthine, etc.) ou les acides formés par oxydation du pétrole ou des hydrocarbures provenant de la distillation sèche de la houille, du bitume, de la tourbe, etc., soit séparés, soit mélanges entre eux avec l'un des corps à fonction alcoolique (?) suivants : glycérine, résorcine, phénol, crésols, naphtols, sucre de canne, sucre de raisin, ou sucre de fruits.

2°) Distillation partielle des éthers obtenus suivant le § 1 éventuellement au moyen d'un courant de gaz inerte ou de vapeur, sous pression ordinaire ou réduite, pour séparer le produit en une portion fluide qui distille, et une portion solide qui reste dans la cornue.

Description. — C'est une longue paraphrase de l'exposé ci-dessus avec description détaillée du mode opératoire classique de l'éthérification ; mais sans aucun signalement des corps obtenus, ni indication de leur emplois.

Procédé de préparation d'éthers résiniques. — Addition au brevet 32083, par le Dr E. Schaal, à Feuerbach. — (Br. allemand Sch. 7782. — 4 décembre 1891. — 11 janvier 1893.)

Objet du brevet. — Même objet que le brevet précédent, avec cette addition que l'éthérification des acides résiniques a lieu ici à la pression ordinaire ou même sous une pression plus forte que l'atmosphérique avec le concours d'agents déshydratants (acide borique fondu).

Procédé de transformation de combinaisons de la série du citral ou du géranial en isomères, par Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand H. 13853. — 7 septembre 1893. — 11 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation de combinaisons de la série du citral (géranial) en isomères à point d'ébullition moins élevé et à volume moléculaire plus grand, consistant à soumettre ces combinaisons à l'action de l'acide sulfurique.

Description. — Si l'on porte peu à peu, en agitant, de l'acide géranique liquide $C^{10}H^{16}O^2$ dans

de l'acide sufurique à 70 0/0 refroidi au-dessous de 0°, il se transforme en un acide isomère solide. On isole celui-ci en versant le produit dans l'eau et extrayant a l'éther ou à la ligroïne. L'acide isogéranique solide et cristlalisé fond à 103° 5; il bout à 138° sous pression réduite à 11 m/m de mercure, tandis que l'acide géranique liquide passe dans les mêmes conditions à 15°.

L'hydrocarbure dérivé de l'acide géranique par perte de CO^2, le géraniolène $C^{10} H^{16}$, se métamorphose d'une façon analogue, lorsqu'on chauffe pendant 3 à 4 heures au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 60 0/0 en un hydrocarbure isomère, l'isogéraniolène, que l'on isole par extraction à l'éther, et purifie par rectification sur du sodium.

PRODUITS ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de conservation de substances alimentaires, spécialement des œufs, au moyen d'un sel ferreux et d'hydrate de chaux, par A. Utecher, à Tangermunde.— (Br. allemand U 876 -- 5 avril 1893 — 22 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procede de conservation de substances alimentaires consistant à traiter successivement leur enveloppe naturelle ou artificielle, par une solution d'un sel ferreux et d'hydrate de calcium (eau de chaux) ; on peut par dessus la première, produire une seconde couche protectrice, puis conserver les produits dans un mélange des deux agents : sel de fer au minimum et chaux, pour leur assurer une meilleure durée.

Description. — Si l'on traite des produits recouverts d'une enveloppe naturelle, comme les œufs, par exemple, on les plonge dans une solution assez concentrée d'un sel ferreux ; on les laisse sécher, puis on les passe dans une eau ou un lait de chaux.

Les substances alimentaires sans coque ou robe doivent être au préalable enfermées dans une enveloppe artificielle en papier parchemin, vessie, couche de plâtre ou autres analogues. On les traite ensuite comme ci-dessus.

On assure une plus longue durée aux produits ainsi préparés en les conservant dans une solution de sel ferreux additionnée de chaux.

Traitement du cacao, par le docteur G.-A. Pieper, à Rotterdam. — (Br. allemand P. 6454. — 2 septembre 1893. — 23 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Neutralisation de l'acide des semences de cacao avant la fermentation.

Description. — Le procédé de traitement du cacao qui fait l'objet du présent brevet, a pour but et pour effet de communiquer aux cacaos de couleur terne et indécise la belle couleur brune des cacaos de choix. Il consiste à humecter les amandes de cacao avec une certaine quantité d'eau additionnée d'une proportion d'alcali suffisante pour neutraliser l'acidité du fruit, à laisser celui-ci entassé dans des récipients durant douze à quarante huit heures, temps durant lequel il subit une fermentation, enfin à le sécher et à le torréfier.

Par la fermentation des fruits préalablement neutralisés, les substances albuminoïdes difficiles à digérer se transforment en substances de facile digestion, en partie en peptones. L'amidon de l'amande se gonfle,et la torréfaction le transforme en dextrine soluble. Enfin, la couleur bleue violacée propre à certaines variétés de cacao se trouve changée en une couleur brune rouge.

Dans la pratique, on humecte le cacao avec 10 °/₀ de son poids d'eau à 20-22° C. additionnée d'une quantité d'alcali correspondante à l'acidité de la partie traitée, quantité que l'on détermine par quelques essais préalables. On mélange bien le tout, et on abandonne ensuite au repos dans des tonneaux ou récipients en bois Au bout de trois à six heures, on observe une élévation de température, indice d'une fermentation qui dure de vingt-quatre à quarante-huit heures, et fait monter la température au sein de la masse à 27-29° C. Au bout de quarante-huit heures au plus, on interrompt la fermentation, soit en séchant les amandes à 50-60°, soit en les soumettant aussitôt à la torréfaction.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES.

Procédé de purification des jus sucrés par électrolyse au moyen d'électrodes solubles donnant des combinaisons avec les alcalis, par G. Schollmeyer et C. Daumeyer, à Ballenstedt et à Ottleben. — (Br. allemand D. 5456. — 23 novembre 1892. — 11 janvier 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de purification de jus sucrés par électrolyse, en employant des électrodes formés de métaux donnant des combinaisons avec les alcalis (zinc, aluminium).

Description. — Nous employons des électrodes formées de plaques de zinc ou d'aluminium entre lesquelles circule le jus sucré obtenu par diffusion, expression ou de toute autre manière ; entre les électrodes, nous lançons un courant continu d'une densité de 7 à 14 Ampères par mètre carré. L'anode est attaquée, et fournit des produits solubles qui se décomposent bientôt sous l'influence même du courant, en fournissant des oxydes ou sous-sels de zinc ou d'aluminium insolubles qui entraînent les impuretés du jus sucré. Celui-ci est clarifié par filtration, et traité ultérieurement suivant les procédés connus.

Procédé pour obtenir des masses cuites fournissant un sucre blanc raffiné sans nécessiter de clairçage, par G. Herbst à Kuttenberg, (Bohême). — (Br. allemand H 12123 — 24 mars 1892 — 8 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé de raffinage du sucre, consistant à dissoudre à chaud le sucre de premier jet bien débarrassé de sirop, dans de l'eau pure ou dans un sirop blanc, à chaud, à filtrer la solution et à l'évaporer dans le vide à une température de 100° au plus, de manière à obtenir une masse cuite donnant du premier jet un sucre très pur et blanc ne nécessitant aucun clairçage.

Description. — Il n'y a rien de neuf dans ce brevet que le Patent Amt refusera sans doute, après lui avoir fait faire antichambre depuis le mois de Mars 1892.

Procédé de revivification de charbon d'os épuisé, par F. Lux à Vienne. — (Br. allemand L. 8342 — 7 septembre 1893 — 8 février 1894). (Voir le brevet français, présente livraison, p. 57).

Procédé de préparation de sucre cristal dans les raffineries, addition au brevet 58070, par MM. Drost et Schulz, à Breslau. — (Br. allemand, D. 4984. — 10 octobre 1891. — 12 octobre 1893.

Objet du brevet. — Procédé de purification des sucres du premier jet, consistant à couvrir les cristaux durant l'essorage avec l'un des produits suivants, remplaçant ceux qui ont été indiqués dans notre brevet principal, n° 58070 :

1° Sirop concentré des raffineries, amené à la densité voulue, soit par la dissolution d'une partie du sucre à couvrir durant l'essorage même, soit par dissolution préalable dans ce sirop de sucre brut.

2° Sirop concentré mélangé d'une quantité convenable de masse cuite.

Description. — Modification insignifiante d'un procédé connu et tombé dans le domaine public.

ESSENCES — RÉSINES — CIRES — CAOUTCHOUC

Laque luisante insoluble résistant aux intempéries de l'air et pouvant se laver (alytogansonia), par Becker, à Vienne (Autriche), rep. par Chassevent. — (Br. 231774. — 26 juillet 1893. — 3 novembre 1893).

Objet du brevet. — Laque à base de colophane, de vernis et de térebenthine.

Description :

N° 1. Colophane ambrée	8 p.	N° 2. Colophane ambrée	8 p.
Benzine rectifiée (D — 0,710)	14 p.	Résine américaine (?)	8 p.
Vernis à l'huile de lin	3 p.	Benzine rectifiée	14 p.
Térébenthine épaisse	1 p.	Vernis à l'huile de lin	3 p.
		Térébenthine	1 p.

On fait fondre, pour le n° 1, la colophane avec le vernis, et pour le n° 2, les mêmes substances additionnées de la résine américaine. On laisse refroidir à 28°, puis on ajoute la térebenthine et la benzine.

Procédé pour le traitement ou la préparation de la gutta-percha et du caoutchouc destinés aux divers usages, par Hughson, rep. par Brandon. — (Cert. d'add. au brevet pris le 15 juin 1893 — (Br 230868 20 juillet 1893. — 3 octobre 1893).

Objet du brevet.— Perfectionnement au brevet principal, consistant, au lieu de séparer le lanichol du suint, à faire bouillir la gutta ou le caoutchouc avec ce dernier et de l'eau, puis à former une nouvelle ébullition avec une solution d'un carbonate ou d'un hydrate alcalin, pour séparer les matières saponifiables.

Description. — On peut procéder comme il a été dit dans l'exposé ci-dessus, ou bien on peut d'abord faire bouillir la graisse de laine (suint) avec des alcalis, pour saponifier les matières grasses, et diluer ensuite la solution ou émulsion obtenue, et y plonger la gutta-percha ou le caoutchouc, ou leur mélange ; ces derniers absorbent le lanichol. La gutta, le caoutchouc ou leur mélange, absorbent des quantités de lanichol qui varient jusqu'à 30 0/0 de lanichol ou plus dans le composé obtenu.

Exemple.— 20 kil. de caoutchouc peuvent être combinés avec le lanichol provenant de 15 kil de graisse de laine et, lors de la fabrication d'un tel composé, après saponification nécessaire, on peut diluer le liquide avec 50 à 80 litres d'eau, ou avec toute autre quantité qui sera jugée nécessaire pour permettre la séparation facile du lanichol.

Procédé de fabrication du caoutchouc artificiel, par A. F. Saint-George, à Earlswood, Redhill — Surrey (Angleterre). — (Br. anglais 15544 du 30 août 1892).

Dans un tube incliné de faible diamètre comme 1/8e de pouce par exemple, ou moins, et chauffé au rouge naissant, je fais passer de l'essence de terébenthine qui se vaporise en arrivant dans le tube. Les vapeurs, au sortir de l'appareil, rencontrent un jet d'acide chlorhydrique pulvérisé et se condensent en fragments solides qu'on lave, sèche et emploie à tous usages du caoutchouc naturel.

L'auteur ajoute : « Depuis la date de ma demande de patente provisoire, j'ai appris que le caout-« chouc artificiel aurait été obtenu en petite quantité par M. Bouchardat, le Dr Tilden et d'autres, « au moyen de certains produits de la distillation sèche de l'essence de térébenthine »

Cette constatation n'a pas empêché l'auteur de maintenir sa demande, et d'obtenir la patente sollicitée.

CELLULOSE. — PATES A PAPIER. — PAPETERIE.

Fabrication de papier à base de nitrocellulose, par E. Cramer, à Berlin. — (Br. allemand C. 4624. — 8 juillet 1893. — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Fabrication de papier au moyen de nitrocellulose ou d'un mélange de cellulose et de nitrocellulose.

Description. — On plonge la cellulose dans un mélange refroidi de :

Acide nitrique fumant	1 partie.
Acide sulfurique à 66° B	2 à 3 parties.

Après avoir lavé avec soin le produit de la réaction, on le réduit en pulpe dans un appareil approprié, pile ou tout autre convenable pour cet usage, soit seul, soit mélangé d'une certaine proportion de cellulose non nitrée. Lorsqu'on a une pâte à brins assez courts, on la dilue avec de l'eau tiède, la rend bien homogène par agitation, et on l'emploie à la fabrication de papier non collé, suivant les procédés ordinaires de la papeterie.

Ce papier doit surtout trouver son emploi comme papier à filtrer, commode pour l'analyse, en raison de sa facile combustibilité.

Liste des brevets dont le Moniteur scientifique a rendu compte, accordés par l'office de Berlin, du 11 août 1893 au 11 février 1894.

	N° de la demande.	N° définitif.		N° de la demande.	N° définitif.		N° de la demande.	N° définitif.		N° de la demande.	N° définitif.
C	3661	70651	B	13338	71180	R	7931	71198	F	5980	71158
C	4108	71178	N	1780	69059	H	12573	71203	W	8070	71120
O	1778	71182	C	4087	71159	O	1782	71230	R	7303	71190
L	7689	71250	O	1733	71229	F	5805	71156	S	6260	71144
O	1732	71228	H	13130	70549	C	4377	71067	B	14047	71260
F	6477	71168	W	8905	71095	K	10163	71258	K	7264	71296
H	12476	71162	S	6993	71106	R	7679	71259	G	7644	72046
B	14102	71147	P	5673	71253	E	3533	71160	F	6693	71495
F	6428	71261	D	5162	71157	S	6414	71245	D	5697	71305
N	2542	71155	B	11898	71199	G	7422	71202			
F	6333	71314	S	6681	71279	St	4321	71704	F	6490	71346
H	12848	71369	D	5315	71384	B	13421	71666	B	13446	71425
B	12356	71488	Sch	7996	71309	F	5495	71306	F	6458	71777
C	3583	71329	B	13390	71665	F	6316	71442	F	6578	71969
P	5994	71677	C	4304	71368	H	12949	71372	O	1630	71729
B	13016	71490	F	4608	71836	H	12908	71446	G	7680	71917
L	7391	71362	C	[illegible]	71310	H	12872	71407			
K	10640	71587	F	6691	71494	D	5661	71377			
B	14450	71320	St	3430	71408	C	4026	72101	B	13094	72576
G	7863	71370	B	14578	71324	C	4546	72253	H	12018	72644
H	12815	71312	C	3926	71304	B	14561	72320	A	3007	72392
R	7824	71638	C	4437	71785	G	8169	72387	A	3026	72801
F	6611	71797	B	13314	71435	K	10558	72665	B	13011	72684
F	6616	72032	C	4485	71576	A	2904	72391	M	8299	72161
G	6907	72049	F	6500	71964	St	5084	72571	F	5714	72446
F	6264	71386	L	6802	72572	A	3094	72395	F	6388	72173
C	3630	71487	A	3088	72394	H	13309	72600	S	7097	72226
C	4428	71288	S	6764	72579	B	13823	72168	K	8525	72343
R	10722	71328	C	4374	72584	F	5347	72204	F	6532	75552
W	8718	71556	M	8447	72362	S	6944	72171	C	3964	72642
T	3663	71783	F	6276	72544	D	5709	72431			
A	3038	72393	C	4353	72619	F	6244	72996	G	7592	72867
B	13632	72449	B	13322	72685	G	7519	73092	B	13696	72808
F	6577	72490	C	4256	72942	F	6387	72833	F	6442	73112
O	1736	72523	B	14279	72945	L	6887	72804	T	3673	72921
S	7049	72528	G	7325	73042	O	1756	73093	F	6858	72824
F	6487	72222	W	9062	72957	H	12462	72806	C	4497	73048
B	14689	72389	St	3444	72901	H	13419	73089			
O	1915	72346	H	13418	72840	M	9723	72999			
L	8154	73078	B	14155	73276	L	7272	73117	F	6977	73812
F	[illegible]	72991	B	14095	71585	K	10544	73147	W	8776	73787
F	6663	73075	K	10380	[illegible]	P	6293	73283	F	6604	73946
W	8326	72888	Sch	8166	73179	S	7441	73221	C	4035	73502
J	2760	72887	M	9569	73279	K	9038	73901	K	10735	73988
F	6389	72898	B	14091	73222	C	4463	73460	W	9247	73689
G	8264	72990	D	5577	[illegible]	N	2825	73556	R	7610	73698
R	7621	73083	W	8969	72875	R	7850	73641	G	8475	73816
F	5709	73170	K	10340	73377	F	6889	73804	F	6937	74045
G	7266	71529	K	10273	72475	S	7436	73962	F	6681	73951
C	4432	73145	C	4393	73128	St	5576	73893	B	14333	73889
K	10418	73378	C	4547	73125	S	6436	73782	V	2059	73826
O	1893	72959	C	4549	73354	N	2873	74030	F	6761	[illegible]
R	7784	73122	M	9208	73101	B	14558	73560	F	6570	73700
W	8906	73348	H	12015	71277	R	7917	73949	K	10514	73793
G	7845	73178	B	14611	73205	F	6890	[illegible]			

Ont été refusées les demandes de brevets :

C Nos	3810	H Nos	12232	R Nos	13709	L Nos	6775
C	4021	C	4479	R	6246	R	7434
F	5990	K	10432	Sch	7003	W	8199
Sch	7647	R	6246	D	5267	G	7797
R	7328	Sch	7377	Sch	6792	B	13590

Ont été retirées par leurs auteurs les demandes :

S Nos 6782	E Nos 3778	G Nos 7327	M Nos 9110
S 7375	W 8484	P 5878	W 9208

Ont été transférés :

Nos 57467 à Farbenfabriken F. Bayer et Cie.
58437 à Victor Tobias, à Berlin.
59121 à Chemische Fabrik Schernig, à Berlin.
59877 à Chemische Fabrik Schernig, à Berlin.
60077 à Badische Anilin und Sodafabrik.
60156 à C. Wittkowski, à Berlin.
60174 à Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation.
60233 à J. Lifschütz et Landshoff, à Grunau, près Berlin.
60308 à Dahl et Cie, à Barmen.
61044 à C. F. Josz, à Bruxelles.
61662 à Cassella et Cie, à Francfort.
62180 à Badische Anilin und Sodafabrik.
62703 à Farbwerke Meister Lucius et Bruning.
64017 à Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation.
65584 à Badische Anilin und Sodafabrik.

Nos 66511 à Badische Anilin und Sodafabrik.
66806 Id.
61730 à Farbenfabriken F. Bayer et Cie.
53549 à Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation.
69072 aux Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.
71556 à Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation.
55942, 57453, 57543, 59134, 64270 et 68144 à Sandoz et Cie, à Bâle.
57122 à William Dunlop, à Glascow.
63007 à Schimmel et Co, à Leipzig.
67255 Id.
67368 à E de Haën, à List, près Hanovre.
69785 à Sandoz et Cie, à Bâle.
53666 à Farbenfabriken F. Bayer et Cie, à Eberfeld.
56593 à Farbenfabriken F. Bayer et Cie, à Eberfeld.

Brevets éteints :

Nos 52978	Nos 63043	Nos 59721	Nos 59232
55281	66177	66089	64326
56952	59406	54366	66797
57538	64676	62271	57938
59220	70285	66350	71159
62328	60372	61332	62545
70422	66327	67971	66103
60265	68419	62407	68953
64859	67101	64857	64423
66804	71180	68875	61730
66605	64472	66606	55922
71160	64694	62301	58878
63654	67074	55868	65263
71144	62443	57848	69055
67304	69227	64426	69228
62804	52913	66866	72684
58609	64351	62004	
52260	66730	66550	

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Perfectionnements dans la fabrication des chandelles soufrées à fumigation, par Kingzett, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 232232. — 18 août 1893. — 22 novembre 1893.)

Procédé de traitement de la wavellite et des minéraux similaires, par Lagache, rue des Allamandiers, 22, à Bordeaux (Gironde). — (Br. 232277. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre soluble l'acide phosphorique des fluophosphates hydratés d'alumine, de lithine ou autres, tels que la wavellite, l'amblygonite, etc., en les chauffant au rouge sombre. Dans ces conditions, il y a perte d'eau s'élevant à 10 ou 15 0/0, et l'acide phosphorique est soluble dans le citrate d'ammoniaque.

Procédé de traitement des salins de betteraves, par la Société Vachè, Locoché et Ce, rep. par Chassevent. — (Br. 232298. — 21 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des salins de betteraves, permettant d'extraire d'une part les sels, d'autre part, tout l'alcali, carbonate de potasse et de soude, à l'état caustique, et consistant à lessiver le salin au moyen d'une solution saline de sulfate de potasse ou de chlorure de potassium, suivant que c'est l'un de ces sels qui domine dans la composition du salin.

Description. — On lessive, au moyen d'une solution de potasse, de manière à ne retirer que des lessives marquant au moins 41° à 42°Bé. L'appareil employé est le lessiveur *Shanks* ordinaire ; on peut se servir également du système de filtres employé dans les raffineries de potasse. Si on commence le lessivage par une solution de sulfate de potasse saturée, celle-ci va dissoudre les carbonates alcalins et le chlorure de potassium ; de plus, au fur et à mesure que la solution sera plus concentrée, le sulfate de potasse devient de moins en moins soluble, et se déposera en majeure partie sur les filtres, de telle sorte que, si la lessive sort du lessiveur à 41°-42°Bé, elle n'emportera que des quantités minimes de sulfate de potasse. La température la plus favorable est 25° à 30° C. Si le lessivage est fait à la température ordinaire, il suffit d'arrêter le lessivage quand les petites eaux marquent 10° à 12°Bé. On peut admettre en pratique 13° à 15°Bé à 30°; le lessivage sera terminé quand les lessives sortant du filtre n'accuseront qu'un degré Bé correspondant à la saturation en sulfate de potasse à la température de l'opération. Le résidu restant sur le filtre est du sulfate de potasse, également propre pour engrais et pour la préparation de la potasse, car si pour ce dernier cas, son titre en sulfate est faible, 55 à 65 %, cela tient à l'importance de la partie insoluble qui est formée en grande quantité, de carbonate de chaux, élément nécessaire à la transformation. La méthode présente a surtout un intérêt pour les salins français dont la teneur dépasse fréquemment 20 0/0. On peut appliquer cette méthode aux salins riches en chlorure de potassium. On lessive avec une solution de chlorure potassique, et le degré des lessives à leur sortie sera élevé à 45-46°Bé. L'opération aura lieu à chaud, en ayant soin de ne pas descendre au-dessous de 30°, pour éviter la formation du carbonate double de potassium et de sodium. On peut retirer la potasse raffinée par évaporation des lessives à 45°-46°, après cristallisation des chlorures.

Perfectionnements à la revivification du charbon d'os ou noir ayant déjà servi, par Weinrich, rep. par Fayollet. — (Br. 233314. — 22 août 1893. — 23 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir le charbon ayant servi, d'une nouvelle couche de matière animale, par imprégnation avec de la gélatine, ou de la colle en solution, ou avec du sang frais seul, après quoi l'on sèche le charbon et le chauffe.

Description.— A cet effet, on prend une solution de gélatine ou de colle à 12°Bé à une température de 70°C. Pour 1,000 kilogrammes de charbon, on emploie, suivant que le grain est plus ou moins gros, 150 à 120 kilogrammes de cette solution. On chauffe au moyen de la vapeur d'eau ; au bout d'une demi-heure, toute la gelée est fixée dans les pores et à la surface du charbon. Ce dernier est alors enlevé, puis séché et carbonisé. On peut remplacer la gélatine par du sang frais ; on prend alors : sang frais 1,000 kilogrammes, et carbonate de potasse 125 kilogrammes, et on mélange au charbon à une température ne dépassant pas 70°C (1).

Perfectionnements aux appareils servant à la fabrication de l'acide nitrique ou d'autres produits obtenus par distillation, par Prentice, rep. par Delom. — (Br. 232347. 23 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Perfectionnements dans la fabrication des cristaux de soude, par Browne et Guthrie, rep. par Casalonga. — (Br. 232351. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893.) — Brevet anglais devant expirer le 3 mai 1907.

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de soude caustique le mélange de mono et bicarbonate sodique provenant de la préparation de la soude à l'ammoniaque.

Description. — Pour cela, on emploie la soude caustique provenant de la décomposition électrolytique du chlorure de sodium. On chauffe la solution d'alcali caustique à 30°Bé, puis on y ajoute le mélange de carbonates provenant du chauffage à 80°-100° de la préparation de la soude à l'ammo-

(1) Ce procédé est contraire à toutes les données expérimentales. Il est un fait acquis et démontré que le charbon doit ses propriétés absorbantes à sa porosité, et que si l'on prend deux os, et que l'on entoure l'un d'eux d'une solution de gélatine, les propriétés décolorantes de celui qui aura été gélatinisé sont bien moins grandes que celles de l'autre, et pour ainsi dire nulles.

niaque. Le mélange caustique et alcalin doit être fait de telle sorte que la soude soit transformée en monocarbonate. On peut ajouter environ 20 0/0 de sulfate de soude, et une quantité de chlorure de chaux, suffisante pour oxyder les matières organiques. La liqueur contient environ 26 0/0 de carbonate sodique. On enlève la partie insoluble par filtration, et on fait cristalliser à la manière ordinaire.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide salicylique, par Marasse, rep. par Chassevent. — (Br. 232352. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en vase clos à 130-160° un mélange de phénol et d'acide carbonique, et de carbonate de potasse (1).

Procédé de préparation du protoxyde de cuivre au moyen du minerai de ce métal, par Hœpfner, rep. par Chassevent. — (Br. 232354. — 23 août 1893. — 25 novembre 1893). — Voir le brevet allemand, 1893, p. 305,

Nouveau procédé pour la fabrication du chlorure de chaux, par MM. Milnes, à Londres, rep. par Stutz. — (Br 232380. — 24 août 1893. - 25 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procedé de fabrication du chlorure de chaux, consistant à traiter de la chaux éteinte en poudre, dans une chambre close, par du gaz chlore jusqu'à saturation, de manière à la transformer en chlorure de chaux sans aucun travail manuel,et à recueillir le chlorure sans exposer l'ouvrier à l'action des vapeurs de chlore.

Description. — On introduit la chaux dans la chambre close, par une soupape, au moyen d'un agitateur, on l'amène par petites quantités regulières sur une table fixe ou mobile placée dans la chambre ou arrive le courant de chlore. Ce gaz est en contact direct avec la chaux retournée et dont les parcelles sont souvent deplacees ; il en résulte une saturation complète et parfaite.

Procédé de préparation de kétones aromatiques, par Mallemann, à Ruvermonde (Hollande). — Br. 232398. — 25 août 1893. — 17 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de production de l'isobutyltolylkétone, par distillation d'un mélange de valérianate et toluylate de chaux. Ce corps fond à 240°. On transforme la kétone en produit nitre ; il peut être employé comme parfum.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 232398. — 30 août 1893. — 2 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Production de la phénylbutylkétone, par l'action du butyltoluylène sur l'acide benzoïque, en présence de l'acide phosphorique anhydre.

Description. — On soumet à la distillation au bain-marie pendant 10 heures dans un réfrigérant à reflux un mélange de :

Butyltoluène	2 parties.
Acide benzoïque.	1 —
Acide phosphorique anhydre	1 —

On purifie en chassant par un courant de vapeur d'eau le butyltoluène en excès. On neutralise par une solution concentrée de soude. On distille ensuite ce qui passe entre 320°-350°. On traite par l'acide azotique.

Le produit est formé de cristaux jaune d'or à odeur musquée.

Procédé pour obtenir une boue épaisse au sortir des appareils de clarification des eaux résiduelles à cloches à siphons ou à fosses, par Blede, rep. par Bletry.— (Br. 232543. — 31 août 1893. — 3 decembre 1893.)

Fabrication d'un nouvel acide β-naphtylaminesulfonique et des sels de l'acide β-naphtylaminique, par Tobias, à Berlin. — (Br. 232467 — 29 août 1893 — 30 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide β-naphtylaminesulfonique, consistant à l'obtenir au moyen de l'acide d'Armstrong, préparé par l'action de l'acide sulfurique anglais sur le β-naphtol à la température ordinaire, qui est l'acide β-naphtolsulfonique 1 : 2, et non le naphtylsulfate (?), sur lequel on fait agir l'ammoniaque aqueuse.

Description. — On chauffe 10 kilogrammes de naphtolsulfonate de sodium avec 50 kilogrammes d'ammoniaque à 15 ou 20 0/0 en autoclave, pendant 10 à 20 heures à 220°-230°. On chasse l'ammoniaque et on laisse refroidir On élimine de la masse par filtration la β-naphtylamine formee, et on sépare l'acide β-naphtylaminesulfonique par les procédés connus. Pour obtenir la naphtylamine, on chauffe à une température plus élevée, 20° en plus. Après refroidissement,la naphtylamine se sépare en feuilles cristallines. Le liquide filtré peut être traité pour en retirer l'acide naphtylaminesulfonique qu'il contient. Pour obtenir le naphtylsulfaminate de soude, on chauffe le sel de soude de l'acide β-naphtylaminesulfonique obtenu comme ci-dessus, mais préalablement bien desséché, dans une chaudière munie d'un agitateur, et plongée dans un bain d'air ou un bain d'huile. On maintient la température à 230° C environ, jusqu'à ce que la solution froide et étendue d'eau soumise à l'essai, ne précipite pas par HCl, et ne produise plus de diazosulfo lorsqu'on y ajoute du nitrite de soude.

Procédé de préparation d'un acide sulfoconjugué de l'acide gallique et de ses sels, par Farbenfabriken, rep. par Dobler. — (Br. 232486. — 29 août 1893. — 30 novembre 1893.)

---

(1) Ce procédé ne peut donner que l'isomère de l'acide salicylique. On sait qu'en chauffant du phénol avec de la potasse en présence d'un courant de CO^2, on obtient l'acide paraoxybenzoïque, isomère de l'acide salicylique.

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide gallique par l'acide sulfurique, la chlorhydrine sulfurique ou chlorure de sulfuryle.

Description. — On mélange :

Acide gallique	10 kil.
Acide sulfurique monohydraté	18 kil. 75

et on ajoute peu à peu 31 kil. 25 d'acide fumant à 40 % d'anhydride. On maintient le mélange pendant une heure à 50°, puis on l'introduit dans l'eau, et on additionne de glace, et après repos d'un jour, on trouve les acides gallosulfoniques, principalement le monosulfonique, separés de la solution presque à l état incolore, sous forme de croûtes cristallines. On peut obtenir les sels par l'action directe des hydrates d'oxyde ou par double décomposition. Le sel de baryte cristallise avec un équivalent d'eau qu'il perd à 150°-160°.

Procédé de séparation des acides ortho et paratoluènesulfonique, par Ch. Buchet, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232539 — 31 août 1893 — 30 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de séparation des acides ortho et paratoluènesulfonique, consistant à refroidir le mélange des deux acides, le dérivé paracristallise, ou bien à laisser à l'air humide le mélange des deux acides, et au bout de quelques jours le dérivé paracristallisé.

Description. — Exemple. On prend :

Toluène	250 grammes
Acide sulfurique	1250 —

On mélange en agitant pendant un jour ; ne pas dépasser 25°. On ajoute 2500 grammes de glace, et au bout de quatre heures, le dérivé para cristallise en partie. On sépare et on lave avec l'acide sulfurique, et on opère de même sur les eaux mères. Le derivé ortho reste à l'état liquide. Ou bien après la combinaison du toluene et de l'acide sulfurique, on laisse à l'air humide ; on ajoute 3 % d'eau. Si la température est trop sèche, le dérivé para cristallise.

Râpe Baudry pour la transformation en pulpe très fine, de la pomme de terre, de la betterave, des topinambours, etc, au point de vue de leur essai chimique, par Baudry, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232629 — 5 septembre 1893 — 5 décembre 1893).

Appareil de dessiccation et de pulvérisation simultanées, par la Société Podewelsche Facalextractiffabriken, rep. par Matray frères. — (Br. 232683 — 7 septembre 1893 — 7 décembre 1893).

Nouveau procédé de production du formiate d'ammonium, en vue de la production de l'acide cyanhydrique, par Pierre Rogatien, vicomte de Lambilly, rep. par Matray frères. — (Br. 232697 — 8 septembre 1893 — 8 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de production du formiate d'ammonium, consistant à faire passer un mélange d'oxyde de carbone et de vapeurs ammoniacales aqueuses dans un ou plusieurs tubes contenant des corps poreux platinisés ou non, chauffés à 100° 130° Le formiate ainsi obtenu est transformé en acide cyanhydrique, par leur décomposition dans un second tube ou faisceaux de tubes chargé comme le premier, et chauffés à une température supérieure à 210°.

Perfectionnements apportés aux appareils servant à traiter les substances solides, demi-solides ou solides avec des gaz, par Melville, rep. par Fayollet. — (Br. 232721 — 9 septembre 1893 — 8 decembre 1893).

Procédé pour la production de caféine sulfonates, par la Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep par Armengaud jeune — (Br. 232730 — 9 septembre 1893 — 8 décembre 1893). — Voir le brevet allemand, 1894, p. 21.

Procédé de préparation d'éthers mixtes de l'acide sulfurique, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — (Br. 232739 — 9 septembre 1893 — 8 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éthers mixtes de l'acide sulfurique, consistant à faire agir les éthers alcoylés de l'acide chloro sulfurique de la formule générale $SO^2 \left\langle \begin{matrix} OR \\ Cl \end{matrix} \right.$ sur les phénols ou leurs dérivés, ou les sels de ce corps.

Description. — Exemple : — On dissout 124 parties de gayacol et 40 parties de soude caustique dans 300 p. d'eau, on refroidit la solution en ayant soin de bien agiter. On fait couler 145 parties d'éther éthylique de l'acide chlorosulfurique, puis on continue de remuer pendant quelque temps, et on sépare alors l'huile lourde de la solution de sel. On lave l'huile avec de la soude caustique etendue, et on distille à la vapeur d'eau. On obtient le gayacolethyléther de l'acide sulfurique sous la forme d'une liqueur claire extrêmement réfringente à point d'ébullition d'à peu près 200° C. $SO^2 \left\langle \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^6H^4OCH_3 \end{matrix} \right.$

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES, ET LEUR CONSERVATION.

Nourriture pour les chevaux et son mode de préparation, par Kaiserstein, rep. par Brandon. — (Br. 231692. — 21 juillet 1893. — 28 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Produit alimentaire pour les chevaux, constitué par du sang, de l'extrait de viande et de lichen d'Islande ; on peut remplacer ce dernier par de la paille hâchée.

Description. — On commence par peptoniser le sang défibriné, le sang de bœuf de préférence. Quant à la viande, on la dégraisse, la prive de ses nerfs, ses tendons, etc. On la martelle, puis on fait le mélange suivant :

Viande	1 000 grammes.
Eau	2 litres.
Feuilles de melon séchées	30 grammes.
Acide chlorhydrique	1/10e 0/0 du poids.

On laisse en contact huit heures, puis on la cuit modérément et lentement, de manière que l'ébullition dure une demi-heure, et le chauffage total au moins huit heures. Quant au lichen, on élimine le principe amer, en chauffant 3 kilogrammes de lichen avec 188 grammes de carbonate de potasse dissous dans 70 litres d'eau, puis on exprime et lave. Les differents éléments sont mélangés ainsi qu'il suit :

Sang peptonisé	2 parties.
Extrait de viande liquide	1 —
Lichen	1 —

Quand le lichen a absorbé toute la liqueur, on la fait sécher, puis on réduit en poudre.

Procédé de conservation des substances alimentaires et autres matières, par Collette, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231593. — 18 juillet. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation des substances alimentaires, consistant à enlever aux dites substances l'eau qu'elles contiennent, en les mettant en contact pendant un certain temps plus ou moins long à basse température avec de la fécule déshydratée. La fécule peut être remplacée par de l'amidon et ses succédanés.

Malt système Franz, à la pepsine, additionnée de peptone, par Goedart, dit *Franz*, chez Dulsin, 21, rue Pascal, à Lille-Saint-Maur (Nord). — (26 novembre.)

Objet du brevet. — Nouveau produit alimentaire, consistant dans un mélange de malt, de pepsine et de peptone.

Description. — On mélange pour 100 kilogrammes de malt 10 litres d'eau avec 2 kilogrammes de pepsine, puis, après que le malt est bien imbibé, on fait sécher à une douce température et on y ajoute la peptone (1).

Nouvelle composition pour alimenter le bétail, par Chevrotat, rep. par Chassevent. — (Br. 231597. — 18 juillet 1893. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Mélange de farine, luzerne, son et mélasse destiné à l'alimentation des bestiaux.

Description. — On mélange ensemble :

Petite farine	50 parties.
Paille	10 —
Foin de luzerne	10 —
Son	5 —
Mélasse	10 —
Farine de cacao	5 —
Farine d'os	3 —
Feuilles d'arbre	5 —
Sel	2 —

On met en tourteaux ou en pains.

BOISSONS

Procédé de préparation d'un colorant houblonné destiné à varier la couleur, le goût, l'arome de la bière, par Jasper, à Berlin, rep. par Dumas. — (Br. 231932 — 2 août 1893 — 8 novembre 1893).

Objet du brevet. Procédé pour la préparation d'un colorant pour la bière, consistant à houblonner un extrait de malt, à caraméliser, à dissoudre dans la bière ou dans du moût, et à débarrasser cette dissolution des matières albuminoïdes au moyen de l'ozone ou de l'air ozonisé.

Description. — On prend un extrait, soit un moût de malt, et on le fait bouillir avec du houblon. Après coction, on sépare le houblon, et on concentre, soit dans le vide, soit à air libre, pour caraméliser le produit de la concentration. Puis, on dissout la masse caramélisée à chaud, dans du moût ou de la bière stérilisée, puis on précipite la matière albuminoïde par l'ozone ou l'air ozonisé.

VIN — ALCOOL — ÉTHER — VINAIGRE

Procédé de désinfection des alcools, par Ramos Garcia, rep. par Chassevent. — (Br. 231654 — 20 juillet 1893. — 26 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de désinfection des alcools par l'électricité, caractérisé par l'électrolyse des flegmes à rectifier, additionnés d'une quantité convenable d'un hydrocarbure approprié, le toluène de préférence, dans des bacs de forme et de matières quelconques, munis d'électrodes en charbon en forme de grilles.

Nouveau procédé d'épuration des alcools par le noir fin, par Barbet, 76, rue d'Assas, à Paris. — (Br. 231685 — 22 juillet 1893 — 28 octobre 1893.)

Procédé de rectification des alcools, par Tommasi, rep. par Chassevent. — (Br. 231718 — 24 juillet 1893 — 3 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application du zinc électrolityque, et spécialement du zinc provenant des zincates alcalins; le mélange d'alcool et de zinc étant soumis à la distillation, les vapeurs se dégageant de l'appareil distillatoire passent dans une ou un plus grand nombre de colonnes à cloisons filtrantes, garnies d'un mélange de charbon et de caoutchouc, ou un autre corps absorbant équivalent.

(1) Ce produit a tout l'air d'un médicament, la présence de la pepsine l'indique suffisamment. Depuis quand brevète-t-on des produits médicamenteux ?

Procédé de neutralisation des moûts de mélasse ou de betteraves alcalins pour la préparation de l'alcool et du carbonate de potasse, par NYGANDER, rep. par Brandon. — (Br 232165. — 14 août 1893. — 18 novembre 1893)

Objet du brevet. — Procédé de neutralisation par un acide organique, des moûts de mélasse ou de betteraves alcalins, consistant à soumettre à une fermentation acide une partie du moût de mélasse ou de betteraves devant être soumis à un travail, puis à neutraliser le moût alcalin au moyen du moût acide obtenu ainsi.

Description. — Le jour qui précède la préparation du moût principal, on prend une partie, soit un cinquième de la mélasse ou du moût de betteraves qu'il s'agit de traiter, et on l'etend d'eau chaude jusqu'à environ 14 0/0 de l'échelle Balling; puis on neutralise au moyen de l'acide chlorhydrique ou sulfurique; après quoi, on l'abandonne à une temperature variant de 35 à 55° C. à une fermentation acide. On facilite l'acidification par ensemencement d'une petite quantité de moût de malt acide. Pour offrir au ferment acidificateur un terrain nutritif convenable, il convient d'augmenter la teneur en azote du moût, par l'addition d'un peu de son ou d'un produit analogue. Lorsque au bout de dix à vingt heures environ, il s'est formé dans le moût assez d'acide pour neutraliser l'alcalinité du moût de mélasse ou de betteraves restant encore à traiter, on porte ce moût acidifié à une température d'au moins 75° pendant une heure environ, puis on se sert de ce moût pour neutraliser le moût alcalin.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES

Procédé de préparation d'acide anthracène-monosulfonique par sulfonation directe de l'anthracène (Inventions Chapuis). Cert. d'add. au brevet pris le 20 juin 1893. par la SOCIÉTÉ ANONYME DE MATIÈRES COLORANTES ET DE PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, rep.par Armengaud jeune. — (Br. 227296 — 27 juin 1893 — 10 octobre 1093)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un nouvel acide anchracènesulfonique, par sulfonation directe de ce carbure par de l'acide sulfurique faible à 53°-63° Bé.

Description. — EXEMPLE : — Les eaux-mères provenant de la sulfonation de l'anthracène par l'acide sulfurique, dont on a séparé par le chlorure de sodium le monosulfoanthracène, sont acidulées par 15 % d'acide chlorhydrique, et chauffees en autoclave pendant 5 heures à 210°-215°, sous une pression de 12 à 15 kilogr. Les eaux-mères abandonnent de l'anthracène cristallisé en paillettes, et du monosulfoanthracène peu solubles, et retiennent en dissolution le mélange des acides sulfoconjugués correspondant aux acides disulfoanthraquinone α et β. On filtre, on concentre les eaux-mères, et on précipite avec 30 % de chlorure de sodium. Le précipité recristallisé dans l'eau est traité par le chlorure de baryum. Les deux sels barytiques sont insolubles à froid. Si on reprend par de l'eau chaude, le sel de l'acide ne se dissout pas, tandis que le sel du nouvel acide se dissout facilement, et cristallise de nouveau par refroidissement. On l'obtient absolument pur par une nouvelle recristallisation. Il est facilement soluble dans l'eau chaude d'où il cristallise en longues aiguilles ayant la formule $C^{14}H^{8}(SO^{3})^{2}$ Ba. 4 Aq. Sa solubilité à froid est de 9 grammes par litre ; il perd 2 Aq. dans le dessiccateur, et ses 4 Aq. à 110°-120°, mais il les reprend à l'air. Les sels de calcium, de magnésium, de sodium, sont facilement solubles dans l'eau ; le sel de plomb l'est moins. Le nouvel acide oxydé par l'acide nitrique ou l'acide chromique, donne la β-disulfoanthraquinone qui, par fusion avec de la soude, donne de l'anthraquinone pure, dont le dérivé triacétylé fond à 220°-222°

Procédé de production de matières colorantes azoïques de diamidobenzimidazols, par la COMPAGNIE PARISIENNE DES COULEURS D'ANILINE, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232243 — 18 août 1893 — 22 novembre 1893).

Objet du brevet. — 1° Procédé de production de diamidodibenzimidazol et de ses homologues, par réduction du tétranitrooxanilide et de ses homologues ; 2° Conversion des diamidodérivés en tétrazo; 3° Transformation de ces tétrazo en matières colorantes.

Description. — EXEMPLE : — 4 parties de tétranitrooxanilide en poudre fine, 14 p. d'étain et 50 p. d'acide chlorhydrique, sont étendues d'une quantité d'eau égale à leur volume, soit ou double ou triple, et bouillies. Après dissolution de l'anilide, on débarrasse le liquide jaune, de l'étain par l'hydrogène sulfuré, puis on filtre et évapore; on traite le chlorhydrate par le sulfate de sodium. Il se forme un sulfate peu soluble dans l'eau, mais très facilement dans l'eau acidulée. La base se dissout dans l'eau chaude, difficilement dans l'alcool, un peu plus facilement dans l'alcool amylique chaud ; dans l'éther, la benzine et le chloroforme elle est insoluble. Elle forme une poudre jaune cristalline fusible au dessus de 300°. On peut remplacer l'anilide par la toluide, et obtenir le diamido α-diméthylenbenzimidazol.

Procédé pour la production de nouveaux acides acétylnaphtylènediaminesulfoniques, et de matières colorantes résultant de ces acides, par la SOCIÉTÉ « MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES », rep. par Armengaud jeune.— (Br. 232299 — 21 août 1893 — 23 novembre 1893.

Objet du brevet. -- Procédé de préparation des acides α_1 α_2-acétylnaphtylamine β_2-β_4 sulfonique, par réduction de l'acide α_1-β_3-α_2-β_4 naphthylaminesulfonique nitré.

Description. — EXEMPLE : — 265 kilogr. d'un mélange des acides acetnaphtylaminesulfoniques sont dissous dans 1300 kilogr. d'acide sulfurique à 43 0/0 d'acide azotique. On laisse reposer, on porte dans la glace et l'eau, 3000 litres, puis on précipite les sels de soude des acides nitrés par 500 kil. de sel marin. Ils sont facilement solubles dans l'eau. Le sel de l'acide α_1-β_4, cristallise en aiguilles, celui de l'acide α_2-β_3 en tablettes rhombiques. On réduit ces acides par la tournure de fer et l'acide acétique; 31 kil. d'acide nitre sont mélangés de 50 kil. d'acide acétique à 50 0/0 et 100 litres d'eau, et lorsque le liquide jaune est décoloré, on précipite le fer par la soude. On filtre et sépare l'acide α_1-α_2-acetylnaphtylènediaminesulfonique par 200 kilogr. d'acide muriatique.

On obtient des diazoïques, en saponifiant la combinaison azoïque de l'acide α_1-α_2-amidoacétylnaphtalinedisulfonique β, en diazotant à nouveau, et en combinant une seconde fois. Il faut distinguer deux cas. Si la première combinaison a été faite avec un phénol, on obtient par la deuxième diazotation un disazo, qui donne des disazo simples. Par contre, si la première combinaison a été faite avec une amine diazotable, on obtient par la deuxième diazotation un tétrazo. On obtient une autre classe de polyazo, en combinant le diazo de l'acide α_1-α_2-amidoacétnaphtaline disulfo avec une amine diazotable, en diazotant immédiatement à nouveau, en combinant avec un phénol ou une amine, et enfin en saponifiant.

Nouveau procédé de fabrication de matières colorantes, par William-Rupert Greville, rep. par Becker. — (Br. 232421. — 26 août 1893. — 28 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de tétrazo composés de la métaphénylènediamine ou de ses homologues, et de phénols, resorcine, orcine, α et β-naphtols, etc., monodisulfophénols.

Description. — On dissout 5 kilogrammes de métaphénylène diamine dans 160 litres d'eau ou approximativement. A cette solution, on ajoute des solutions contenant environ 27 kilogrammes de soude caustique, 6 kilogrammes 350 grammes de nitrite de soude, et 5 kilogrammes de résorcine ; on abaisse avec de la glace la température à 5° environ, et on remue fortement et d'une manière continue le mélange ; on y verse ensuite de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Il est nécessaire de tenir le mélange fortement alcalin pendant toute la durée de l'opération. On ajoute, si besoin est, de la soude caustique, pour précipiter la matière colorante. Celle-ci est ensuite filtrée, lavée et séchée à basse température avec une quantité suffisante d'alcali pour la rendre soluble dans l'eau. La matière colorante teint en beau brun vif le coton non mordancé en bain alcalin, avec ou sans chlorure de sodium.

Production de matières colorantes azoïques noires sur la fibre, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — Certificat d'addition au brevet pris le 8 juin 1891. — (Br. 213571. — 2 septembre 1893. — 8 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à produire sur la fibre des teintes foncées solides, en teignant la marchandise avec des colorants simples ou mixtes formés à l'aide de dérivés tétrazoïques des p.-diamines de l'acide α-naphtylamine β et δ-sulfoniques de Clèves (α_1 β_3 α_1 β_4) ou α-amido-β-naphtoléther β ou δ-monosulfoniques, et à passer successivement par des bains de nitrite ou par des bains chauds acides ou alcalins.

Description. — Exemple : On teint au bouillon 100 kilogrammes de coton, dans un bain contenant 3 kilogrammmes de colorant, formé par des combinaisons de 1 molécule de tétrazoditolyle et 2 molecules d'acide naphtylamine sulfonique (α_1-β_3) de Clèves, 20 kilogrammes de sulfate de soude, et 5 kilogrammes de carbonate de soude, puis on rince, et entre dans un bain de nitrite de soude faiblement acidulé, et on emploie à peu près une demi-heure, jusqu'à ce que la couleur noire bleuâtre ait viré au brun violacé. On rince de nouveau, et on passe alors la marchandise par un bain chaud contenant 50 °/₀ de carbonate de soude dans lequel on manipule à peu près une demi-heure à une température d'à peu près 50° C. La teinte cachou ainsi obtenue se distingue par la nuance foncée, de même que par la résistance extrême au lavage.

Procédé de préparation de la naphtoquinone et de la naphtohydroquinone, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — Certificat d'addition au brevet pris le 6 février 1893. — (Br. 227675. — 2 septembre 1893. — 8 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à remplacer les dérivés amidés et nitrosés des naphtols, amidonaphtols, dioxynaphtalines, etc., par les colorants azoïques correspondants, formés par combinaison des dérivés diazoïques avec les naphtols dioxynaphtalines ou amidonaphtols, en leurs produits de substitution, et à les combiner avec les dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires, en présence d'hyposulfite ou avec les produits de condensation des hyposulfites avec les amines nitrosées.

Description. — Exemple : On ajoute à une dissolution de 18 kilogrammes 600 de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, dans une quantité correspondante d'eau 52 kilogrammes d'hyposulfite de soude, sous forme d'une dissolution à 25 °/. et 30 kilogrammes d'acide acétique à 30 °/₀. Puis on ajoute 50 kilogrammes du colorant nommé Ecarlate de crocéine 3 BX qu'on obtient par combinaison de l'acide dioxynaphtionique avec l'acide β-naphtol-α-monosulfonique 2 : 8, et on chauffe le mélange à la température du bain-marie, jusqu'à ce que la formation du colorant ait eu lieu.

TEINTURE. — APPRÊT ET IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS.

Procédé chromo pour la teinture des tissus et étoffes de toute nature, par Gillet, rep. par Laurent. — (Br. 232343. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nouer aux emplacements où l'on veut obtenir des effets de chromo les étoffes à teindre.

Application de la dorure, de l'argenture, du bronzage ou de la peinture à une ou plusieurs couleurs, avec l'addition même de la gravure du relief ou du ciselage aux tissus de tout genre et toute nature, y comprenant les feutres et les ouates, dans le but d'imiter ou substituer des produits qui jusqu'aujourd'hui ont été obtenus avec les peaux, le papier, les tapisseries, ou toute autre composition, par la Société Fratelli Mora, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232408. — 25 août 1893. — 27 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre d'abord les tissus à l'action de l'eau froide ou chaude, pour les rendre plus aptes à recevoir l'apprêt ; ensuite, à les sécher et à les passer dans

l'apprêt spécial, qui peut leur donner la consistance, la souplesse et la préparation, qui puissent les rendre propres à recevoir et à maintenir l'effet de l'impression et des opérations du finissage.

Description. — On plonge les étoffes dans un des bains suivants dont l'emploi varie avec l'effet à obtenir :

1° Bain farineux.

Eau	10 litres.
Farine de blé	1 kilogramme.
Ou fécule	1 —
Et amidon	12 kilogr. 50.

On chauffe, et après cuisson, on ajoute :

Huile cuite	1.500 grammes.
Glycérine	50 grammes.
Cire	20 à 30 grammes.

2° Bain gommeux.

Eau	10 litres.
Gomme arabique	1 kilogramme.
Farine de blé ou autre	500 grammes.

On chauffe, et après cuisson on ajoute :

Huile cuite	1 kilogramme.
Cire	30 grammes.

3° Bain gélatineux.

Eau	10 litres
Colle de poisson	1 kilogramme.
Ou colle de menuisier	500 grammes.

On chauffe, puis on ajoute :

Huile cuite	500 grammes.
Glycérine	50 —

4° Bain oléagineux, particulièrement propre pour les cas d'humidité.

Huile cuite, préférablement de brou de noix	10 kilogrammes.
Cire	50 grammes.

On chauffe, et on ajoute :

Gypse	500 grammes.
Ou même gypse de Bologne	2 kilogrammes.
Ou céruse	5 —

Pour obtenir une apparence ligneuse, on ajoute de la sciure de bois.

Il suffit de soumettre le tissu ainsi préparé à des cylindres ciselés pour obtenir le relief. On y étendra les métaux en feuille ou en poudre, que l'on maintiendra au moyen de vernis, colle, fiel, calcaire rouge ou blanc, dit Bol d'Arménie.

Appareil dit vaporisage continu, servant à fixer les couleurs sur des étoffes teintes ou imprimées en exposant ces dernières sous forme de longs plis, à l'action de gaz, vapeur ou air chaud, par la Société alsacienne de constructions mécaniques, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232427. — 26 août 1893. — 26 novembre 1893.)

Procédé pour la teinture mécanique de fibres textiles au moyen de l'alizarine ou d'autres colorants à mordants, par Erban, à Hœchst-sur-Mein, et Specht, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232537. — 30 août 1893. — 30 novembre 1893). — Voir brevet allemand 1894, p. 24.

Nouveau procédé d'impression à une ou plusieurs couleurs en teintes plates ou dégradées, par Lafond, rep. par Coppin. — (Br. 232651. — 5 septembre 1893. — 6 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à projeter la matière colorante sur les tissus ou étoffes teints dont on a fait les réserves.

Papier imperméable et procédé pour le fabriquer, par Schmitt, à Francfort-sur-Mein, titulaire de la maison Fischer et Schmitt, à Hœchst, et la Société les frères Elbenghaus, à Wangen (Allemagne.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer du papier et des étoffes imperméables, en les imprégnant d'une solution de gélatine, de gluten, de résine et d'amidon rendus insolubles par du bichromate de potasse et de l'alun de chrome.

Description. — On prend 65 parties en poids de gélatine, 35 parties de fécule de pomme de terre, que l'on fait digérer et gonfler pendant un quart d'heure dans 20 fois leur poids d'eau. On porte ensuite à l'ébullition, et on laisse cuire pendant une à deux heures. On enlève du feu, et on ajoute à la liqueur bouillante une solution concentrée de 20 parties de bichromate de potasse, et quand le liquide est refroidi à 75°, on ajoute une solution concentrée de 18 parties d'alun de chrome, ou bien de 30 parties de ce sel. On verse le mélange dans un bac, et on y fait passer à 50° le papier ou le tissu à imprégner.

Bain fixateur de teinture, par Lepoulard, 16, rue Sainte-Apolline (Paris). — (Br. 231361. — 6 juillet 1893. — 12 octobre 1893).

Objet du brevet. — Bain fixateur à base de chromate de potasse et de sulfate sodique.

Description. — On mélange ensemble :

Chromate de potasse	40
Carbonate de soude	30
Acide sulfurique	34
Fécule	30
Eau distillée	100

Appareil pour la production électrolytique d'eau à blanchir, par Kellner, rep. par Chassevent. — (Br. 231553. — 15 juillet 1893. — 24 octobre 1893)

Perfectionnements dans les solutions imperméabilisantes applicables aux tissus, etc., ainsi que leur mode d'application, et aux appareils employés à cet effet, par Ekstein, rep. par Brandon. — (2Br. 13608. — 18 juillet 1893. — 25 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé d'imperméabilisation consistant à tremper d'abord les tissus dans de l'alcool ou autres matières spiritueuses diluées dans l'eau, puis à les immerger dans le liquide imperméabilisant. Quand on veut obtenir un tissu resistant à 200°, on ajoute au liquide de l'huile de lin cuite réduite en gelée et dissoute dans la térébenthine, ou une autre dissolution.

Description. — La liqueur imperméabilisante est composée de la façon suivante :

1°	Pyroxyline soluble	8 p.
	Térébenthine	5 —
	Alcool et éther	100 —
2°	Pyroxyline soluble	8 p.
	Térébenthine	6 —
	Résine	3 —
	Alcool éther	140 —
3°	Pyroxyline soluble	24 p
	Térébenthine	18 —
	Alcool et éther	300 —
	Soufre	1 —
4°	Pyroxyline soluble	8 p.
	Térébenthine	8 —
	Alcool et éther	100 —
	Huile de ricin	16 —
5°	Pyroxyline soluble	8 p.
	Térébenthine	8 —
	Alcool et éther	100 —
	Gelée d'huile de lin	10 —
6°	Pyroxyline soluble	24 p.
	Térébenthine	18 —
	Résine	10 —
	Alcool et éther	300 —
	Soufre	1 —
	Huile de ricin	36 —
	Gelée d'huile de lin	30 —

On étend au rouleau.

Perfectionnement dans la teinture et l'impression, spécialement applicable aux tissus et aux fils de laine, par Bell, rep. par Brandon. — (Br. 231609 — 18 juillet 1893 — 26 octobre 1893).

Objet du brevet.— Procédé perfectionné de teinture ou d'impression des tissus, fils, et autres articles analogues, consistant à ajouter au bain de teinture composé de couleurs végétales d'alizarine, ou autres couleurs convenables dérivées du goudron de houille, un bichromate ou un chromate de potasse, de soude, et d'ammoniaque, et un acide organique, de manière que la couleur soit fixée sans que les produits à teindre exigent un mordançage préalable. On emploie de préférence de l'acide oxalique dans la proportion de 3 p. d'acide pour 1 p. de la base.

FILATURE

Perfectionnements dans la fabrication de la soie artificielle, par De Chardonnet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231230 — 30 juin 1893 — 9 octobre 1893).

Objet du brevet — Procédé de préparation de solution de pyroxyline, pour la fabrication de la soie artificielle, consistant dans l'emploi simultané de dissolvants organiques appropriés et de chlorures métalliques.

Description. — A 60 litres d'éther et 40 litres d'alcool, on ajoute 3 à 5 litres d'éther chlorhydrique alcoolisé du commerce, ou bien 1 à 3 kilgr. de chlorure de méthyle ou de chlorure de manganèse ou d'étain ou autres ; dans ce mélange on ajoute 20 à 25 kilogr. de pyroxyline, et on emploie comme à l'ordinaire.

Perfectionnements dans la fabrication de la soie artificielle. Cert. d'add. au brevet pris le 30 juin 1893, par De Chardonnet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231230 — 20 juillet 1893 30 octobre 1893).

Objet du brevet.— Procédé consistant dans l'emploi du chlorure d'aluminium, de l'acide sulforinique, des sulfoconjugués de l'alcool, de ses produits d'oxydation tels que l'acide acétique, l'aldéhyde, l'éther acétique. On peut même former ces dérivés au sein du collodion, en y ajoutant quelques centièmes d'acide sulfurique, ou d'un mélange de cet acide et d'acide nitrique.

Nouvelle fibre textile tirée du roseau des marais (Arundo phragmites) et procédé pour l'obtenir, par Giannantony, rep. par Fayollet. — (Br. 231690 — 22 juillet 1893 — 28 octobre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de fibres textiles tirées du roseau des marais, consistant à traiter ce roseau coupé en morceaux voulus, par un lait de chaux, puis après ramollissement, à laver, broyer entre des cylindres à la manière ordinaire.

Nouveau produit « la Néoline », soluble, pour l'ensimage de la laine, par Godchaux, directeur de l'usine de la Roche-sur-Chiers, à Montigny-sur-Chiers (Meurthe-et-Moselle). — (Br. — 12 mai 1893. — 19 août 1893)

Objet du brevet. — Produit composé de savon, de glycérine et de carbonate de potasse.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de traitement des lessives de chlorure de calcium ou de magnésium, par F.-M. Lyte, à Londres. — (Br. allemand L. n° 7095. — 1er janvier 1891. — 12 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des lessives de chlorure de calcium ou de magnésium, consistant à les soumettre à la double décomposition avec du nitrate de plomb, de préférence à chaud; le nitrate alcalino-terreux est décomposé par la chaleur, et l'acide nitrique formé sert à dissoudre le plomb obtenu par l'électrolyse du chlorure de plomb fondu; l'argent est séparé par les moyens connus, de la solution de nitrate de plomb.

Description. — Les chlorures alcalino-terreux sont fournis en abondance par le traitement des sels de potasse naturels, ou par les eaux résiduelles de la grande industrie chimique. Celles-ci forment un *caput mortuum* encombrant dont on n'a jusqu'ici pu tirer aucun parti, malgré des essais nombreux et persévérants.

Les solutions de chlorure alcalino-terreux sont traitées par du nitrate de plomb ; il se forme du chlorure de plomb insoluble, et la liqueur contient du nitrate de chaux ou de magnésie. Le précipité de chlorure de plomb est recueilli, lavé, séché, et traité suivant les indications de nos précédents brevets. (Voir les brevets F. M. Lyte et Lunge, notamment 1892, p. 245, et 1893, p. 163) pour la préparation électrolytique du chlore.

La solution de nitrate est évaporée à siccité, puis calcinée suivant les indications de nos précédents brevets, pour fournir de l'acide nitrique, que l'on emploie pour dissoudre l'oxyde de plomb provenant de l'oxydation par fusion à l'air, du plomb exempt de zinc. La liqueur d'où l'on précipite au préalable l'argent, est employée à la double décomposition avec les chlorures dans une opération suivante. Enfin, la chaux ou la magnésie provenant de la calcination, peuvent être employées à décomposer de nouveau les lessives de sel ammoniac, ou servir à tout autre usage.

Procédé de préparation de l'urée, par L. W. Dupré, à Leopoldshall, près Stassfurth. — (Br. allemand D. 6097. — 7 décembre 1893. — 22 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé pour extraire l'urée de la solution de sulfate de potassium et d'urée, obtenue par l'action du sulfate d'ammonium sur le cyanate de potassium, consistant à amener la séparation du sulfate de potassium, soit en nature, soit à l'état de sulfate double potassico-sodique, par addition d'ammoniaque à la liqueur convenablement concentrée.

Description. — Dans un récipient en fer, on dissout dans une quantité d'eau à peu près égale à 10 fois le poids du sulfate de potassium qui doit prendre naissance, 2 molécules de cyanate de potassium, et 1 molécule de sulfate d'ammonium. On chauffe pendant 1 heure environ à une température qui ne doit pas dépasser 70° C, puis on laisse refroidir, et on envoie du gaz ammoniac dans la liqueur, jusqu'à ce que la teneur en AzH^3 atteigne 10 à 12 %. Le sulfate de potassium se sépare dans ces conditions, assez complètement pour qu'on obtienne une abondante cristallisation d'urée par simple concentration à l'air ou dans le vide, de la liqueur filtrée.

Procédé de préparation du sulfure d'aluminium, par Cl. Th. James Vantin, à Londres. — (Br. allemand V, 1960. — 11 mars 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du sulfure d'aluminium, consistant à fondre ensemble, au rouge vif, soit au creuset, soit sur la sole d'un four à flamme neutre, un mélange de sulfure de plomb et d'aluminium métallique.

Description. — La réaction sur laquelle repose le procédé peut s'écrire :

$$3PbS + Al^2 = Al^2S^3 + 3Pb.$$

Les réactifs, mélangés dans les proportions indiquées, sont chauffés au rouge vif dans un creuset de graphite, ou sur la sole d'un four, dans une atmosphère neutre. Le produit est coulé dans des moules plus profonds que larges. Après refroidissement, on trouve au fond des moules un culot de plomb métallique, puis une couche d'aluminium, (il est bon d'employer celui-ci en excès); enfin, le sulfure d'aluminium formé.

L'aluminium ne s'alliant pas au plomb, et ne se combinant pas avec son sulfure, se sépare aisément des produits de la réaction, et sert à de nouvelles opérations.

Procédé de préparation de sels alcalins, par Henry. S. Blackmore, à Mount-Vernon (N. Y.) — (Br. américain 51.001. — 16 janvier 1894. (*Chem. Ztg.*)

Le procédé a pour objet d'extraire, à l'état de sels solubles, les alcalis contenus dans les combinaisons insolubles, telles que les verres ou certaines roches. A cet effet, on traite ces composés finement pulvérisés par un mélange d'une terre alcaline et d'un sel alcalino-terreux, en présence d'eau bouillante ou de vapeur, sous pression. La terre alcaline s'empare de la silice combinée à l'alcali, et ce dernier se trouve, après la réaction, à l'état de chlorure ou de sulfate, dissous dans la lessive refroidie.

Procédé de préparation d'un tissu à filtrer résistant aux acides, par O. Hering, à Berlin. (Br. allemand 72969. — 15 novembre 1892. — 18 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre les tissus de coton, servant au filtrage, moins attaquables par les liqueurs acides.

Description. — Les tissus de coton sont plongés, d'abord pendant 1 heure environ, dans de l'acide nitrique à 40-50° Bé froid, puis après égouttage de l'acide qui les imprègne, immergés durant 1 heure dans un bain sulfurique à 66° Bé. On lave ensuite à l'eau, termine par un lavage en eau légèrement ammoniacale, essore et sèche. Le tissu ainsi nitré résiste bien aux liqueurs acides, même à l'acide chlorhydrique concentré ; il a d'ailleurs conservé la résistance et le grain du tissu initial.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de diacéto-p.-phénétidine, par Dr A. Bistrzycki et Dr F. Ulffers, à Charlottenburg, près Berlin. — (Br. allemand B. 14986. — 20 juillet 1893. — 15 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de diacéto-p.-phénétidine, consistant à traiter la phénacétine ou la p.-phénétidine par des agents acétylants à température élevée, et à purifier le produit de la réaction par extraction au moyen de solvants comme la benzine, la ligroïne, ou d'autres analogues.

Description. — On chauffe 1 molécule de phénacétine avec 4 molécules d'anhydride acétique, pendant 8 à 10 heures en vase clos à 200° C. La liqueur brunâtre obtenue est débarrassée de l'excès d'anhydride acétique, par distillation au bain d'huile. Le résidu est versé dans des capsules plates, étendu de son volume de benzine, et abandonné à l'air. En s'évaporant, la benzine entraîne les dernières traces d'anhydride acétique, dont la présence paraît rendre difficile la cristallisation ultérieure du produit. Il reste une huile épaisse qui se concrète quelquefois à la température ordinaire, mais le plus souvent dans un mélange réfrigérant seulement. On exprime fortement, et on fait bouillir avec un excès de ligroïne vers 100° C. La masse fond d'abord en une huile qui peu à peu se dissout, en abandonnant de petites quantités de phénacétine non transformée. On filtre : la liqueur abandonne d'abord un peu de phénacétine, puis elle dépose une abondante cristallisation de diacétophénétidine, qu'une nouvelle cristallisation dans le benzine fournit absolument pure. La liqueur mère fournit par concentration de nouveaux dépôts de diacéto-phénétidine plus ou moins jaunâtre, que l'on purifie avec le produit d'opérations ultérieures.

Procédé de préparation d'acide o.-toluènesulfonique au moyen de l'o.-tolylemercaptan, par le Dr J. H. Ziegler, à Bâle. — (Br. allemand Z. 1780. — 25 octobre 1893. — 15 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide o.-toluènesulfonique et de ses sels alcalins, par oxydation de l'ortho-tolylemercaptan.

Description. — On dissout dans 100 litres d'eau, 25 kilogs d'o.-tolylemercaptan, à l'état de sel alcalin, et on oxyde à une température voisine de 80° C. avec une solution à 3 °/₀ de permanganate de potasse, jusqu'à couleur violette persistante; il faut pour cela 2 molécules de $KMnO^4$ pour 1 molécule de mercaptan, soit, dans l'exemple choisi, 63 kilogs de permanganate. Après avoir détruit l'excès d'oxydant, par addition d'un peu d'alcool, on sépare le dépôt de bioxyde de manganèse, neutralise la liqueur filtrée, et évapore à siccité.

Procédé de préparation de nouvelles combinaisons organiques des métaux nobles, par G. Pertsch, à Bâle. — (Br. allemand P, 6136. — 4 février 1893. — 22 février 1894.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons des résines sulfurées ou des acides résiniques, huiles grasses ou acides gras sulfurés avec les métaux nobles, consistant à mélanger des solutions alcooliques de sels ordinaires de ces métaux et des composés sulfurés sus-indiqués, en milieu acide ou neutre.

Description. — Soit à préparer le sel d'or de l'acide abiétique sulfuré. On dissout cet acide dans le double de son poids d'alcool, filtre et ajoute une solution alcoolique de quantité équivalente de chlorure d'or. La couleur du mélange passe du brun-clair au noir, et après quelques instants, il se dépose une masse résineuse noire, dont la quantité augmente avec l'évaporation spontanée de l'alcool, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. En ajoutant de l'eau, la réaction est plus rapide, et le produit se sépare en flocons qu'il est plus facile de laver. On obtient encore de meilleurs résultats, en opérant en solution neutre, c'est-à-dire, en ajoutant à la solution d'acide abiétique sulfuré, une quantité d'alcali caustique correspondant au chlore du sel d'or.

On purifie le produit après lavage et dessication, en le dissolvant dans trois fois son poids de benzine, filtrant et additionnant la liqueur claire, des deux tiers de son volume d'alcool. Le sel purifié est en poudre verte jaunâtre amorphe; il contient de 34 à 34,5 °/₀ d'or. Il se dissout facilement dans la benzine, le toluène, le chloroforme, les résines ou baumes, les huiles grasses, les essences volatiles, etc., Chauffé à sec, il se décompose sans fondre, avec formation de produits à odeur d'essence de moutarde, et abandonne une masse spongieuse noire qui, à la calcination, se réduit en or métallique.

Une solution de cette combinaison dans un mélange convenable de résines et d'huiles essentielles, étendue en couche mince sur la porcelaine, le verre ou l'émail, forme un enduit, qui à la température du four à porcelaine, abandonne une mince couche d'or à éclat métallique.

On obtient de même des combinaisons analogues de platine et d'argent.

Procédé pour obtenir les alcools terpéniques purs, par Heine et Cº, à Leipzig. — (Br. allemand H. 14051. — 10 novembre 1893. — 15 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de purification d'alcools terpéniques, consistant à transformer ces alcools en éthers d'acides organiques, non entraînables par la vapeur d'eau, à éliminer par un courant de vapeur tous les produits volatils non éthérifiés, à saponifier l'éther restant par la soude aqueuse ou alcoolique, éventuellement sous pression, et à rectifier l'alcool terpénique.

Description. — Pour isoler, par exemple, l'alcool terpénique de l'essence de citronelle, on soumet celle-ci à la distillation fractionnée, pour séparer le plus possible de terpènes. On chauffe

la fraction riche en alcool avec de l'anhydride benzoïque (1 kilogr. 200 pour 1 kilogr. d'alcool) pendant 8 à 10 heures en autoclave, à 150°-200° C°. Le produit de la réaction est une masse épaisse qu'on soumet à l'action de la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de produits volatils. On saponifie l'éther benzoïque resté dans la cornue, par ébullition avec une lessive aqueuse ou alcoolique de soude, on distille l'alcool par entraînement à la vapeur d'eau, et achève de le purifier par rectification fractionnée.

Procédé de préparation de combinaisons des acides résiniques avec les alcools et dérivés hydroxylés, ou les oxydes métalliques, pouvant remplacer la gomme laque dans la fabrication des vernis. — Addition à la demande de brevet Sch. 7002, par Dr E. Schaal, à Feuerbach, près Stuttgard. — (Br. allemand Sch. 7341. — 3 juillet 1893. — 19 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons des acides résiniques avec les alcools, dérivés hydroxylés ou oxydes métalliques, consistant à faire agir sur les acides résiniques des résines de pin, de la colophane, de la poix de Bourgogne, etc., ou sur les acides solides obtenus par oxydation des pétroles ou des hydrocarbures provenant de la distillation des goudrons de houille, d'anthracite, de tourbe, etc., ou les acides des résines copals, animé, etc..., soit des alcools comme la glycérine, soit des composés hydroxylés aromatiques ou gras, phénol, crésol, sucre de canne ou de raisin, ou encore des oxydes métalliques, chaux, strontiane, baryte, alumine, magnésie, etc.

Exemple. — On chauffe à 180°-200° C. 100 kilogr. de colophane, et on ajoute en remuant 8 à 10 kilogr. de glycérine. Il est avantageux d'opérer sous pression réduite à 10 centimètres de mercure. Si l'on veut obtenir des produits solides, on pousse la température peu à peu jusque vers 310° C. en facilitant le départ des produits volatils par un courant de gaz ou de vapeur inerte. Finalement, on ajoute encore 3 kilogr. de chaux vive en poudre fine, que l'on peut, pour plus de commodité, broyer avec son poids environ de benzine, d'essence de térébenthine, etc. La masse rendue bien homogène par agitation, est coulée encore chaude dans des formes en tôle où on la laisse refroidir.

Procédé de préparation d'acide salicylemétaphosphorique, par P. Schulze, à Berlin. — (Br. allemand Sch. 8772. — 21 avril 1893. — 23 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide salicylemétaphosphorique, par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide salicylique, à température moyenne.

Description. — Dans une marmite en fer munie d'un agitateur, on charge :

Acide salicylique........................	150 kilogs
Acide phosphorique anhydre..............	80 id.

On met l'agitateur en mouvement, et on provoque la réaction en chauffant légèrement. Il est avantageux d'opérer dans une atmosphère de gaz carbonique, et sous une pression un peu plus élevée que la pression ordinaire. On pousse la température, après que la masse a cessé de s'échauffer d'elle-même, jusque vers 90° C. et on la maintient à ce point durant 2 heures. On obtient ainsi une masse jaunâtre et pâteuse, qui, par le refroidissement, se concrète en un gâteau solide. Le produit principal de la réaction est l'acide salicylemétaphosphorique, que l'on isole en extrayant la masse pulvérisée par le chloroforme exempt d'alcool, qui dissout un produit accessoire résineux.

Procédé de préparation de l'α-1 phényle 2,3-diméthyle 4-oxy-5pyrazolon, par les Drs L. Knorr et R. Pschorr, à Iéna. — (Br. allemand K. 11449. — 6 septembre 1893. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'α-1 phényle 2,3-diméthyle 4-oxy-5-pyrazolon (antipyrine-phénol), consistant à soumettre à l'action des alcalis caustiques la 4-bromo-antipyrine, ou la 4-iodo-antipyrine.

Description. — On fait bouillir, en remuant activement, dans un vase en cuivre, 1 kilogr. de bromo-antipyrine, avec 25 kilogr. de lessive à 16 °/₀ de potasse caustique. La réaction est achevée, dès que la bromo-antipyrine qui reste en suspension dans le liquide en gouttelettes huileuses, est dissoute en totalité. On sépare l'α-4-oxy-antipyrine de la solution alcaline, en neutralisant exactement, et on la purifie par cristallisation dans l'eau chaude ou dans le toluène.

Procédé pour séparer le mélange obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, en ses constituants, par le Dr Otto Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand H. 11846. — 18 janvier 1892. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — 1° Procédé pour séparer le mélange de composés sulfurés et d'acides organiques formé par l'action de l'acide sulfurique sur les pétroles, lors du raffinage en combinaison du genre des sulfones, et en acides ou sels organiques, consistant à traiter le produit brut par un dissolvant, comme l'alcool et le chloroforme, ou l'alcool et la benzine, ou un autre mélange d'alcool avec un solvant analogue ;

2° Séparation de sels bien solubles dans l'eau, constitués principalement par des composés analogues aux sulfones, consistant à extraire le produit traité suivant le § 1er, par l'alcool seul.

Description. — Prenons comme exemple l'application de notre procédé au traitement de l'ichtyol (huile minérale marine). Le goudron résultant de l'épuration de cette huile battue avec l'acide sulfurique, est débarrassé de l'excès d'acide sulfurique, par addition de sel marin, puis lavé à l'éther de pétrole qui dissout les hydrocarbures non sulfonés.

On neutralise par un alcali, soude, potasse ou ammoniaque, et évapore à sec. La masse est extraite successivement, au moyen de divers solvants, alcool, éther, ou du mélange chloroforme et alcool, etc., qui en séparent divers produits, principalement des composés du genre des sulfones.

Procédé pour solubiliser des phénols, des hydrocarbures, et autres corps analogues, par le Dr O. Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand H. 13561. — 2 juin 1893. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre solubles dans l'eau les phénols, hydrocarbures, huiles essentielles, le camphre, l'iode, et autres substances analogues, insolubles ou peu solubles de leur nature, consistant à mettre ces substances au contact de solutions de composés du genre des sulfones, obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, les huiles de résines, et les autres carbures analogues.

Description. — Il s'agit d'un emploi des composés spéciaux formés par l'action de l'acide sulfurique, lors du raffinage des huiles minérales. Ces corps offrent la propriété déjà observée dans quelques composés analogues (acides sulforiciniques, sulfoléoriciniques, etc), de rendre solubles dans leurs solutions aqueuses des composés comme les hydrocarbures, les résines et autres, de leur nature insolubles dans l'eau.

Procédé de préparation du méthylène-bivanilline, par Perigné, Lesault et Cie, à Paris. (Br. allemand P. 6483. — 15 juin 1893. — 8 mars 1894.) Voir le brevet français 1894, p. 10 des brevets.

Procédé de préparation de pyrocatéchine au moyen du phénol ortho-chloré ou bromé, par E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand M. 9981. — 24 janvier 1893. — 8 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de pyrocatéchine, consistant à traiter par une lessive alcaline, sous pression, l'orthochloro ou bromo-phénol.

Description. — Dans un autoclave à agitateur, on chauffe du phénol ortho-chloré ou bromé, avec une lessive de potasse caustique. On laisse la soupape ouverte, jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir; on ferme alors et porte à 250° environ pendant 6 à 8 heures; la pression monte à 4 atmosphères au plus. Il est avantageux d'employer l'alcali en grand excès, 3 à 4 molécules pour une de phénol bromé ou chloré, soit :

Lessive de soude caustique d = 1.53	22 litres
Orthobromophénol	17 kil. 300
ou Orthochlorophénol	12 — 85

On isole la pyrocatéchine formée, par les moyens connus.

Procédé de préparation d'une substance tannante à base d'acide borique, par le Dr B. Finkelstein, à Leipzig-Lindenau.

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'une combinaison tannante à base d'acide borique, consistant à mélanger une solution alcoolique d'acide tannique, ou un extrait alcoolique d'une matière tannique, avec une solution d'un borate alcalin, ou une solution aqueuse ou alcoolique d'acide borique dans un borate alcalin.

2° Procédé pour isoler le tannin des extraits de substances tannantes, consistant à insolubiliser l'acide tannique sous forme de combinaison borique, en précipitant ces extraits par le procédé du § 1. La combinaison boro-tannique est ensuite dédoublée par l'action d'un acide.

Description. — Pratiquement, il convient de diluer la solution alcoolique d'acide tannique ou l'extrait alcoolique de substance tannante, de manière à ce que par l'action du précipitant, la liqueur ne se prenne plus en gelée, ou en une masse d'épais grumeaux. On y délaie une quantité d'acide borique en poudre fine telle qu'il y ait en présence un peu plus d'une molécule de cet acide pour une molécule de tannin. Lorsque l'acide borique est dissous, on chauffe doucement en remuant, on ajoute une solution alcoolique d'acétate de sodium ou de potassium, ou d'un autre sel alcalin organique soluble dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. On recueille celui-ci sur filtre, exprime, lave au besoin à l'alcool, et sèche à basse température. Les acides scindent facilement l'acide borotannique en ses constituants.

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION

Procédé de préparation d'acide α_1-β_1-naphtylaminesulfonique, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfed. — (Br. allemand. 72833. — 26 novembre 1892. — 21 février 1894.)

Le procédé de préparation de l'acide α_1-naphtylamine-β_1-sulfonique, qui consiste à chauffer à sec des sels de l'acide naphthionique, fournit en général de mauvais rendements, parce qu'il est difficile de chauffer également toute la masse du naphthionate sec. On obtient une égale répartition de la chaleur, en opérant dans un milieu indifférent, liquide à la température de réaction. On peut employer à cet effet la naphtaline, l'anthracène, le phénanthrène, la diphénylamine, le phénol, et d'autres analogues.

On chauffe par exemple 20 kilogr. de naphthionate avec 40 à 60 kilogr. de naptaline à 218° pendant 2 à 3 heures. La transformation est presque quantitative.

Procédé de préparation d'un acide trisulfonique de la triphénylepararosaniline, par R. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand. 73092. — 18 juin 1892. — 21 février 1894.)

L'acide diphénylaminesulfonique de Merz et Weith. (*Berichte*, 6, p. 1512), traité en solution très étendue, et faiblement acide par l'aldéhyde formique, se transforme en un acide diphényldiamidodiphénylemèthanedisulfonique. Ce dernier, en présence d'une autre molécule d'acide diphénylaminesulfonique, fournit par oxydation une triphénylepararosaniline trisulfoconjugée. L'avantage de ce procédé consiste en ce que les réactions successives qui aboutissent à la formation de la matière colorante, se passent dans une seule et même liqueur aqueuse.

Exemple : — Dans une marmite à agitateur reliée à un reflux, on charge :

Diphénylaminemonosulfonate de sodium........	8 kil. 100 (3 molécules)
Eau	180 litres
Acide chlorhydrique concentré................	10 litres
Aldéhyde formique à 40 %.....................	0 kil. 750 (1 molécule)

On porte à l'ébullition pendant une demi heure, puis on introduit dans l'appareil, dans l'espace d'une heure environ, en maintenant la liqueur en pleine ébullition :

Solution de perchlorure de fer à 46 % Fe^2Cl^6.. 16 kil.
étendue avec eau .... 100 litres.

La matière colorante formée se sépare par le refroidissement; on la recueille sur filtre, lave avec un peu d'eau, redissout dans une lessive de soude carbonatée, sépare l'oxyde de fer précipité, et déplace l'acide colorant par HCl.

Le bleuainsi obtenu, est à l'état sec, en poudre à l'éclat bronzé, peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude en un bleu magnifique. Il teint la soie, la laine et le coton mordancé au tannin en nuances analogues à celles du bleu méthyle. Les alcalis décolorent ses solutions aqueuses chaudes ; la coloration réapparaît par addition d acide. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge brune.

Procédé de préparation d'une couleur du triphénylméthane bleue, soluble à l'eau, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand. 73178. — 15 juillet 1892. — 21 février 1894.)

La matière colorante du brevet 73092. (Voir le précédent), s'obtient aussi lorsqu'on oxyde simultanément 2 molécules d'acide diphénylaminemonosulfonique, et 1 molécule d'acide méthylediphénylaminesulfonique, sans intervention d'aldéhyde formique. Dans cette réaction, le groupe méthyle de la méthylediphénylamine, joue le même rôle qu'un méthyle de la diméthylaniline dans la formation du violet de Paris, et fournit le carbone typique de la molécule triphénylemethane. Le mode de préparation est le même que celui décrit dans le précédent brevet.

Procédé de préparation de β_1-β_2-naphtylènediamine, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand. 73076. — 18 mars 1893. — 7 mars 1894.)

En chauffant sous pression avec un acide minéral étendu, l'acide amidonaptolsulfonique R, celui-ci se transforme en β_1-β_2-dioxynaphtaline, avec perte de SO^4H^2. Cette dioxynaphtaline, chauffée à 150° avec 5 fois son poids d'ammoniaque à 30 % fournit un amidonaphtol insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en aiguilles brunes qui fondent à 234°. En insistant sur l'action de l'ammoniaque, et chauffant jusque vers 250°, on obtient comme produit final la β_1-β_2-naphtylènediamine.

Celle-ci cristallise de sa solution aqueuse en petits feuillets fondant à 191°, dont le dérivé diacétylé fond à 247°. La nouvelle naphtylènediamine donne avec l'acide dioxytartrique une quinazoline de couleur jaune intense. Elle s'unit aux diazodérivés, et engendre des couleurs azoïques, susceptibles de se diazoter à leur tour pour fournir des azoïques complexes.

Procédé de préparation de couleurs violettes acides de la série des triphényleméthanes, par Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin.— (Br. allemand, 73126.— 9 avril 1889. — 7 mars 1894.)

En condensant avec la p. diméthylamidobenzaldéhyde, de l'acide diphénylaminesulfonique (Berichte 6, p. 1513) ou l'acide méthylediphénylaminesulfonique, obtenu en chauffant la méthylediphénylamine à 130-150° avec son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient des leucobases qui s'oxydent en violets bleutés. La condensation s'effectue facilement par les moyens connus, et l'oxydation du leucodérivé s'obtient par des oxydants faibles, comme le perchlorure de fer en solution aqueuse étendue; la réaction est presque quantitative.

Procédé de préparation de couleurs-coton substantives au moyen de bases thioamidées et d'acides α_1-α_4-dioxynaphtaline β_2-β_3-disulfoniques mono-alcoylés, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand. 73251. — 26 janvier 1893. — 7 mars 1894.)

L'union des diazodérivés des produits obtenus par l'action du soufre sur la paratoluidine, la métaxylidine ou la -cumidine avec les acides α_1-α_4-dioxynaphtaline β_2-β_3-disulfoniques, engendre des couleurs azoïques rouges ou rouges bleutées, qui fournissent sur coton non mordancé des teintures très belles et vives, résistant aux alcalis et aux acides.

On prépare les acides dioxynaptalinesulfoniques alcoylés, en chauffant les sels neutres ou basiques de ces acides avec des éthers alcoylehalogenés, des éthers sulfuriques, ou des alcoylesulfates alcalins.

Procédé de préparation d'acides thiodioxydiphénylemèthanesulfoniques, par L. Durand, Huguenin, et Cie, à Huningue (Alsace). — (Br. allemand. 73267. — 30 décembre 1892. — 14 mars 1894.)

Le dioxydiphénylemethane introduit peu à peu dans une dissolution de sesquioxyde de soufre dans l'acide sulfurique concentré, donne des acides sulfoniques du thiodioxydiphényleméthane. On verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée, on neutralise à la chaux, transforme les sels calcaires solubles en sels sodiques, et évapore à siccité. Les acides thiodioxydiphénylemethanesulfoniques ne précipitent pas, lorsqu'on ajoute un acide minéral à la solution d'un de leurs sels. En les échauffant à 130° pendant quelques heures, avec de l'acide sulfurique à 30 % de SO^4H^2, les groupes sulfo se séparent, et il se forme du thiodioxydiphényleméthane, que les acides précipitent de sa solution alcaline.

Ces nouveaux composés fournissent des couleurs avec les diazodérivés.

Procédé de préparation de couleurs acides de la série du vert malachite, acidessulfoconjugués des dérivés alcoylés du diamidodiphénylemétatolylecarbinol, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand, 73303. — 2 février 1893-14 mars 1894.)

La métatolylaldéhyde bouillant à 199-200°, se condense en présence d'acide sulfurique concentré, avec les amines aromatiques secondaires ou tertiaires, en donnant des leucobases que l'oxydation, suivie ou précédée de sulfoconjugaison, transforme en couleurs acides vertes ou bleue-vertes. Les nuances sont plus bleutées aves les amines secondaires (mono-alcoylées).

Nouveau procédé de préparation de la matière colorante décrite dans le brevet 70884 au moyen de para-phénylènediamine et d'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline β_2-β_3-disalfonique, par Farbwerke Meister Lucius, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand, 73321. — 14 mai 1893. — 14 février 1894.)

La matière colorante bleue violette décrite dans le brevet 70885, obtenue au moyen de la p.-phénylènediamine et de l'acide chromotropique, peut aussi être préparée en unissant le diazodérivé de l'acétoparaphénylènediamine, avec l'acide α_1-α_4-amidonaphtol β_2-β_3-disulfonique et en chauffant la matière colorante obtenue pendant quelques heures, en vase ouvert ou clos, avec un alcali ou un acide minéral.

Matières colorantes jaunes du groupe de l'acridine, par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand, 73334. — 20 mai 1893. — 14 mars 1894.)

On part de la combinaison $C^{20}H^{15}Az^3O^2$, obtenue en chauffant la fluorescéine avec l'ammoniaque, (R. Meyer et Oppelt, Berichte 21 p. 3376). Chauffée en solution alcoolique, avec des acides minéraux forts, ou éthérifiée sous forme de sel, par un chlorure, bromure ou iodure alcoolique, elle se transforme en une couleur dont la constitution répond au schéma ci-dessous :

$$AzH^2C^6H^3 \langle {}^{Az}_{C} \rangle C^6H^3AzH^2 \quad (C — C^6H^4CO\ (O.\ Alcoyle))$$

L'éthér éthylé est une poudre orangée soluble dans l'eau et l'alcool en rouge orangé, avec fluorescence verte jaunâtre. Il se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré. Sa solution aqueuse assez concentrée donne par addition d'acide sulfurique étendu, chlorhydrique ou nitrique, un précipité orangé ; les alcalis, l'acétate de sodium, l'ammoniaque précipitent la base colorante que l'alcool redissout facilement. Cette base est soluble aussi dans l'éther, le benzène, etc.; les acides étendus l'extraient de ces solutions.

La nouvelle matière colorante offre à l'égard des fibres des propriétés voisines de celle de la chrysaniline (phosphine), qu'elle peut remplacer avec avantage dans plusieurs de ses applications.

Procédé de préparation de couleurs azoïques pour coton au moyen de bases sulfurées et d'acide α_1-naphtol β_2-sulfonique, par Farbenfabriken, Bayer et C^ie^, à Elberfeld. — (Br. allemand, 73349. — 5 février 1893. — 14 mars 1894.)

Les combinaisons des diazodérivés des bases dites thio-amidées, avec les acides α-naphtolsulfoniques, sont en général des matières colorantes assez instables, et de ce fait, sans intérêt industriel. Nous avons reconnu, que si l'on emploie des acides α-naphtolsulfoniques contenant un hydroxyle en meta par rapport à un groupe sulfo, on obtient au contraire des nuances bleutées d'une grande solidité; cette circonstance explique la valeur de la combinaison, connue sous le nom d'*Erica*, de la thio-m-xylidine avec l'acide α-naphtol β_2-α_4-disulfonique E.

Les colorants les plus intéressants de cette série s'obtiennent avec l'acide α_1-naphtol β_2-monosulfonique et les diazodérivés de :

La déhydrothioparatoluidine.
La déhydrothiométaxylidine.
La déhydrothio-β cumidine.
La primuline et les bases analogues.

Ce sont des rouges bleutés, solides à la lumière, résistant aux acides et aux alcalis.

Procédé de préparation de couleurs azoïques dérivées de l'acide m-phénylènediaminedisulfonique, par Badische Anilin und Sodafabric, à Ludwigshafen. — (Br. allemand, 73369. — 9 juillet 1894. — 14 mars 1894.)

L'acide m.-phénylènediaminesulfonique décrit par Liebig (*Annales de Liebig*, 205, p. 104), donne avec les diazodérivés, des azoïques peu solides et dépourvus d'intérêt pratique. Nous avons obtenu un isomère de cette m.-phénylènediamine sulfoconjuguée, qui fournit avec les diazodérivés, des colorants presque aussi fixes que le jaune solide (amido-azobenzoldisulfoconjugué) et qui sont en même temps peu influencés par les acides.

L'acide metaphénylènediaminesulfonique que nous employons, s'obtient en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur la métaphénylènediamine, ou sur ses sels, dans le rapport de 2 molécules d'anhydride SO^3 pour 1 molécule de diamine.

Les dérivés les plus intéressants de cet acide, s'obtiennent en l'unissant aux diazodérivés de l'aniline, de l'o. et de la p. toluidine, de la m. xylidine ou de la primuline.

Procédé de préparation d'α_1-α_4-amidonaphtol au moyen de l'acide α_1-α_4-naphtylènediamine α_3-sulfonique ou de l'acide α_1-α_4-amidonaptol α_3-sulfonique, par L. Cassella et C^e^, à Francfort. — (Br. allemand, 73381. — 21 février 1894. — 21 mars 1894.)

L'acide α_1-α_4-amidonaphtol α^3-monosulfonique, chauffé à 140° avec de l'acide sulfurique dilué perd le groupe sulfo, et fournit l'α^1-α^4-amidonaphtol.

On sait d'ailleurs que l'acide α_1-α_4-diamidonaptalinesulfonique du brevet 70019 (C.4348. *Monit. Scient.*, 1893, p. 206 des brevets) se métamorphose sous l'influence de la chaleur seule en acide α_1-α_4

amidonaphtol α_3 sulfonique. En soumettant le premier de ces acides à la réaction ci-dessus, on aboutit directement à l'α_1-α_4-amidonaphtol. Celui-ci cristallise à l'état de sulfate, par le refroidissement de la solution sulfurique.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé de préparation de fonte de nickel ductile et forgeable, et de ses alliages (Addition au brevet 73423 (F. 6165), par R. Fleitmann, à Schwerte (Westphalie). — Br. allemand F. 6405. — 29 novembre 1892. — 12 février 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet n° 73423, pour la préparation de nickel ductile et forgeable, consistant à insuffler dans le bain de nickel fondu et désulfuré, de l'oxygène pur.

Description. — On obtient un métal plus pur, lorsque au lieu d'une insufflation biphasée comme celle que décrit notre brevet principal, on purifie la fonte de nickel en une seule opération, en y injectant de l'oxygène pur. Après avoir débarrassé le métal de la scorie manganésée sulfurée, on procède aussitôt à l'insufflation de l'oxygène pur qui brûle rapidement le fer, le manganèse et le carbone encore contenus dans le métal. L'opération est très rapide, et l'activité des réactions maintient le bain parfaitement liquide, jusqu'au moment de la coulée.

Procédé de préparation de l'aluminium, par W.-E. Case, à Auburn (New-York.) — (Br. américain n° 512801 du 16 janvier 1894). (*Ch. Ztg.*)

On prépare par double décomposition entre du sulfate d'alumine et du fluorure de calcium, une solution de fluo-sulfate d'aluminium (?). On ajoute à cette liqueur assez d'ammoniaque pour en précipiter tout le fer, on sépare le précipité par filtration, et on déplace par une addition d'ammoniaque en excès, l'hydrate d'alumine pur que l'on lave, exprime, sèche et soumet à l'électrolyse.

Un second brevet du même auteur pour le même objet (n° 512802 du 16 janvier 1894), indique comme moyen d'épurer la solution de fluo-sulfate d'aluminium, la précipitation du fer, au moyen d'une solution de carbonate de sodium. On emploie le même réactif pour déplacer, après filtration, l'alumine pure.

Procédé d'affinage de la fonte ou de l'acier, par G.-F. Thomson, à Newport-Essex. — (Br. anglais n° 16408 du 13 septembre 1892.)

Objet du brevet. — Procédé pour affiner la fonte ou l'acier, consistant à ajouter au métal fondu, avant la coulée, une certaine quantité d'aluminium, ou d'un alliage d'aluminium et de chaux, ou d'une autre substance basique.

Description. — On ajoute à la fonte ou à l'acier bien liquides, une quantité d'aluminium ou d'un alliage de ce métal et de chaux, ou d'une autre substance basique, en proportion variable, suivant la nature et la composition de la fonte. Il se forme une scorie qui entraîne diverses impuretés, et l'on obtient à la coulée un métal homogène et exempt de soufflures.

Traitement des minerais aurifères et argentifères, par Manuel V. Ortega, à Mexico. — (Br. américain n° 512563 du 9 janvier 1894). (*Ch. Ztg.*)

Le procédé consiste à traiter les minerais en poudre fine, par du sulfate de cuivre et un hyposulfite de calcium ou de sodium. On triture ensuite avec le mercure nécessaire pour l'amalgation.

Procédé pour extraire le cuivre et le bismuth des poussières des usines à cuivre, par J.-W. Kynaston, à Liverpool. — (B. anglais n° 17694 du 4 octobre 1892.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du cuivre et du bismuth des poussières des usines à cuivre, consistant à dissoudre celles-ci dans l'acide chlorhydrique dilué, à déplacer le bismuth par addition de carbonate de calcium, et à précipiter le cuivre de la liqueur filtrée par le fer, ou par voie électrolytique.

Description. — Les poussières des fours d'affinage ou du traitement des minerais de cuivre sont attaquées par l'acide chlorhydrique dilué. La liqueur est additionnée de chlorure de calcium en quantité suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique. On filtre ensuite et neutralise au moyen de craie. Le précipité qui se forme contient l'antimoine et le bismuth que l'on sépare par extraction à l'acide chlorhydrique et amène à l'état métallique par fusion avec des fondants appropriés et du charbon. La liqueur filtrée et les eaux de lavage du premier précipité contiennent le cuivre pur que l'on déplace par le fer ou par électrolyse.

CHAUX — CIMENTS — MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de préparation de lithopone, par Fr. Roderburg et Dr W. Sthal, à Niederfischbach. — (Br. allemand R. 8360. — 30 octobre 1893. — 12 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de lithopone, consistant à traiter par du sulfure de baryum, les lessives obtenues par extraction des minerais zinciques soumis à un grillage chlorurant.

Description. — Le premier procédé de fabrication du lithopone repose sur la double décomposition entre des solutions de sulfate de zinc et de sulfure de baryum.

$$ZnSO^4 + BaS = BaSO^4 + ZnS$$

Nous obtenons indirectement le même mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum, en traitant par le sulfure de baryum les lessives obtenues par l'extraction des minerais zinciques sulfurés préalablement soumis à un grillage chlorurant. Ces lessives contiennent à côté de chlorure de zinc et de sodium, des sulfates des mêmes métaux; on a :

$$ZnCl^2 + BaS = ZnS + BaCl^2$$
$$BaCl^2 + Na^2So^4 = BaSo^4 + 2NaCl$$

L'expérience nous a appris que la présence d'un sel alcalin, comme le chlorure de sodium, empêche le tassement de la masse, lorsqu'on la calcine ultérieurement; dans le cas présent, le sel qui reste après qu'on a filtré et exprimé le produit, suffit pour donner l'effet cherché.

Procédé de préparation d'asphalte ou poix artificielle, par G. R. Anderson, A. H. Shotter, W. Koehler et C. H. Dorer, à Cleveland (Ohio) E.-U. — (Br. allemand A. 3437. — 12 mai 1893. — 15 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'asphalte ou poix artificielle, consistant à chauffer dans une cornue des hydrocarbures, comme par exemple les résidus du raffinage du pétrole, en ajoutant éventuellement des résines et des acides, jusqu'à ce que tous les produits volatils aient distillé.

Description. — Notre invention a pour objet l'utilisation des résidus du raffinage des huiles minérales, au moyen de l'acide sulfurique. Nous soumettons ces residus à la distillation, soit seuls, soit mélanges avec du goudron, des résines, et une certaine quantité d'acide sulfurique. On pousse la distillation, jusqu'à ce que tout l'acide ait passé avec les produits volatils. Le résidu est un corps noir, solide et cassant à froid, ressemblant à l'asphalte qu'il peut remplacer dans la plupart de ses emplois.

Procédé de préparation de ciment, par Hermann Loewenthal, à New-York. — (Br. américain. 511938. — du 2 janvier 1894. — *Chem. Ztg.*)

On éteint de la chaux vive récemment cuite avec une solution de potasse, contenant du sulfate de cuivre (?). On forme le produit en pains ou briquettes, que l'on calcine au blanc. Après refroidissement, on broie la masse en poudre fine, à laquelle on mélange du sulfate de fer sec et pulvérisé.

AMIDON — SUCRE — GOMMES

Procédé de fabrication industrielle de la lévulose pure, par Chemische Fabrick auf Aktien, anciennement E. Schering. à Berlin. — (Br. allemand C. 4082. — 7 avril 1892. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — 1° Procédé pour isoler la lévulose pure de ses solutions, consistant à évaporer celles-ci en présence d'une quantité d'un acide, notamment un acide organique, ou les acides phosphorique et borique, suffisante pour que le sirop, concentré à cristallisation, soit encore acide;

2° Application du procédé du § 1er aux solutions de lévulose obtenues en décomposant le lévulosate de chaux en suspension dans l'eau, par le gaz carbonique à froid et sous pression, ou en suspension dans une solution de lévulose, auquel cas il devient inutile d'opérer sous pression.

Description. — Le lévulosate de chaux lavé à l'eau glacée et débarrassé le plus possible par succion, de ses eaux mères, est mis en suspension, dans une marmite à agitateur étamée, dans une quantité suffisante d'eau glacée. On envoie dans l'appareil de l'acide carbonique sous pression, en ayant soin de maintenir la température au-dessous de 5° C. Au commencement, la carbonatation progresse lentement; mais bientôt, on remarque que la pression tombe plus vite, par suite de l'absorption accelérée du gaz Lorsque une tâte prélevée dans l'appareil ne rougit plus un papier indicateur à la phénolphtaléïne, la décomposition est achevée; on passe le produit au filtre-presse ou à l'essoreuse. La liqueur obtenue est limpide et incolore; elle contient jusqu'à 30 % et plus de lévulose. On concentre ce jus dans le vide, en presence d'acide, comme il est indiqué au § 1er de l'exposé.

Au lieu de carbonater sous pression, on peut opérer à la pression ordinaire, en délayant le lévulosate de chaux dans une solution de lévulose, au lieu d'eau pure; toutefois, les résultats sont moins avantageux.

Procédé de raffinage de la potasse des salins de betteraves, par la Société Waché, Lacaze et Ce, à Corbehem (Pas-de-Calais). — (Br. allemand W. 9431. — 31 août 1893. — 1er mars 1894.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de traitement de la potasse des salins de betteraves, permettant d'obtenir d'une part les sels, et d'autre part, la totalité de l'alcali à l'état caustique, consistant à extraire le produit brut avec une solution saturée de chlorure ou de sulfate de potassium, suivant que l'un ou l'autre de ces sels prédomine dans la masse à traiter.

2° Utilisation des eaux mères résultant du traitement du § 1er pour la préparation de potasse caustique de diverses qualités;

3° Préparation de potasse raffinée au moyen du produit lessivé du § 1er.

Description. — On extrait la potasse brute au moyen d'une solution saturée de sulfate de potasse, de manière à obtenir des lessives marquant au moins 41 à 42° Bé. Cette opération se fait avec avantage dans l'extracteur habituel de Shank; on peut aussi y employer les filtres en usage dans les raffineries de potasse. Si l'on emploie à l'extraction une solution saturée de sulfate de potasse, celle-ci ne dissout que du chlorure ou du carbonate de potasse, et laisse le sulfate à peu près pur. Ce dernier est transformé en alcali caustique ou carbonaté par les moyens connus.

Procédé pour extraire la gélatine des os au moyen de l'acide sulfureux, par V. Grillo, à Oberhausen, et le Dr M. Schroeder, à Dusseldorf. — (Br. allemand G. 8630. — 23 décembre 1893. — 12 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de la colle ou de la gélatine des os, consistant à traiter les os séchés à l'air ou légèrement humides, par l'acide sulfureux gazeux ou des mélanges de cet acide avec d'autres gaz, en vase clos, pour transformer le phosphate tribasique des os en phosphate bibasique soluble dans le citrate d'ammoniaque, et en sulfite neutre de calcium. On extrait le produit à l'eau bouillante, et débarrasse la solution de gélatine des sels calcaires acides, par addition d'une quantité correspondante de lait de chaux.

Description. — Se borne à une description d'appareils que nous ne reproduisons pas, et ne donne aucun détail sur la marche du traitement.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Perfectionnements aux procédés de fabrication des composés d'aluminium, par Case, rep. par Brandon. Brevet américain. (Br.232754. — 12 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire un composé aluminique qui, en raison de sa constitution et de ses propriétés physiques, soit susceptible de nombreuses applications industrielles, et en même temps d'obtenir un produit exempt de fer.

Description. — Supposons que le fer soit à l'état ferreux et ferrique dans du sulfate d'alumine. On dissout ce sulfate dans l'eau, en chauffant de préférence ce sulfate à 82°C. ; pour accélérer la réaction subséquente, et ayant préalablement dosé le fer à l'etat ferreux, on l'oxyde par l'acide nitrique et l'acide sulfurique ajoutés en quantité supérieure à celle nécessaire pour cette oxydation. On additionne de sphath-fluor, et on maintient la température indiquée pendant plusieurs heures. On obtient une réaction qui a lieu, selon toute probabilité, d'après l'équation suivante :

$$Al^2(SO^4)^3 + 2CaFl^2 = Al^2Fl^4(SO^4) + 2CaSO^4$$

On filtre, puis on amène la solution à 1,040 ; on fait une solution alcaline d'un hydrate ou d'un carbonate alcalin,que l'on ajoute à la solution alumineuse,et quand on a reconnu la saturation absolument exempte de fer, on precipite l'alumine.

Voir aussi le brevet allemand, présente livraison, p. 71.

Perfectionnements relatifs à la fabrication de l'acide nitrique et de l'acide muriatique ou produits analogues, pour la production desquels on emploie l'acide sulfurique et du superphosphate de chaux, par Prentia, rep. par Delom. — (Br. 232,771. — 12 septembre 1893. — 11 decembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer dans la fabrication de l'acide nitrique et de l'acide muriatique, un excès d'acide sulfurique, et à utiliser les produits résiduels de la fabrication à la production des superphosphates.

Procédé de production d'oxyanthroquinone, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232885. — 18 septembre 1893. — 15 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procedé de production d'oxyanthroquinone, par le traitement de la nitroanthroquinone avec des alcalis caustiques, ou des terres alcalines en dissolution acétonique ou alcoolique.

Description. — On chauffe la mononitroanthroquinone à une tempéralnre un peu inférieure à son point d'ébullition, pendant deux jours environ, dans un récipient à reflux avec à peu près son poids de soude caustique, et 10 à 20 fois sa quantité d'alcool éthylique ou méthylique. Après que l'action est complète, il se sépare par refroidissement le sel de sodium de l'oxyanthroquinone sous forme cristalline. La masse est versée dans l'eau froide dans laquelle le sel de sodium est difficilement soluble, on la reprend par l'alcool étendu. On filtre, puis on purifie l'oxyanthroquinone par précipitation de sa solution alcaline diluée. On recristallise le produit dans l'alcool.

Certificat d'addition au même brevet. — (Br. 232885. — 9 octobre 1893. — 10 janvier.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'o-oxyanthroquinone, en chauffant l'o-méthoxyanthroquinone avec des acides minéraux concentrés ou étendus,avec ou sans pression. L'o-méthoxyanthroquinone s'obtient en traitant par les alcalis la nitroanthroquinone en solution methylique. Cette méthoxyquinone fond à 140°-145°.

Procédé d'extraction du sel de cuisine, par Hirzel, rep. par Brandon. — (Br. 232741. — 11 septembre 1893. — 11 decembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé basé sur le refroidissement de l'eau salée. On part de ce fait que la courbe de solubilité du sel de cuisine, qui est à peu près horizontale au-dessus de 15°, au-dessous de zéro décroît fortement et qu'à ce point, il se sépare des quantités notables de sel marin hydraté de formule $NaCl\,2H^2O$; si l'on refroidit davantage la solution, jusqu'à ce que l'on arrive à la congélation de l'eau salée saturée, soit environ 22° au-dessous de zéro, il se produit, outre l'hydrate sus indiqué $NaCl\,2H^2O$, un autre chlorure de sodium hydraté ayant pour formule $NaCl10H^2O$. Le premier hydrate se liquéfie au contact de l'air, en donnant un résidu de sel commun non hydraté; le second hydrate se dissout au contraire en donnant une solution limpide.

Description. — On refroidit l'eau salée au moyen d'un frigorifique à — 15° ou — 20°, c'est-à-dire à la température la plus basse à laquelle il ne se forme pas de $NaCl\,10H^2O$, mais où il se sépare $NaCl\,2H^2O$. On enlève l'eau salée, on sépare l'hydrate, on le fait sécher, puis on sature le liquide épuisé par du sel marin,et on continue ainsi de suite. Pour sécher le sel, on l'expose dans un courant d'air chaud.

Méthode pour la concentration de l'acide sulfurique, et appareils qui s'y rapportent, par Fauding, rep. par Brandon. — (Br. 232299. — 19 septembre 1893. — 15 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'utilisation des gaz chauds qui viennent des fours de grillage pour la concentration de l'acide sulfurique à 66° Bé.

Procédé de fabrication d'hydrate de fer soluble par les acides, et de couleurs à l'oxyde de fer, avec récupération simultanée d'alcalis caustiques, par Patacky, à Berlin, rep. par Danzer. — (Br. 232922. — 20 septembre 1893. — 15 decembre 1893).

Objet du brevet.— Procédé consistant à calciner des minerais de fer, de l'ocre rouge, etc., avec des alcalis ou des carbonates alcalins ; à décomposer à l'eau chaude l'oxyde de fer alcalin obtenu, et à séparer par ce traitement l'oxyde de fer hydraté soluble dans les acides de l'alcali caustique. Du premier de ces produits, on peut obtenir de l'oxyde de fer de belle teinte rouge jusqu'au rouge violet, tandis que la lessive obtenue est évaporée et le résidu employé.

Description — On broie finement le minerai de fer, on le mélange en proportions variables avec de la soude ou de la potasse caustique, on chauffe soit à l'état sec, soit à l'état humide, à une température donnée, puis on éteint la masse par l'eau chaude, on lave, on recueille le fer, et les lessives sont évaporées.

Procédé d'enrichissement des phosphates de chaux au moyen d'un simple tamisage. — Cert. d'add. au brevet pris le 15 septembre 1892, par Bourgeois de Mercey. — (Br. 224363. — 7 septembre 1893. — 12 décembre 1893).

Objet du brevet. — Indication des numéros de tamis susceptibles d'être appliqués successivement au tamisage du phosphate de chaux dans le but de l'enrichissement.

Procédé de fabrication de nouveaux produits obtenus par la condensation de la tolidine et de ses homologues avec l'aldéhyde formique.— Cert. d'add. au brevet pris le 6 avril 1892. — (Br. 220724. — 9 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer une molécule d'aldéhyde formique, 1 molécule de dianisidine, et une molécule de chlorhydrate basique de metaphénylène-diamine (ou une molécule et demie de métaphénylène-diamine et une demi-molécule de chlorhydrate neutre.) Une nouvelle base diamidée asymétrique prend naissance, dont la constitution parait répondre à la formule suivante :

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH—C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^6H^3 \end{array} \right. \\ AzH—C^6H^4—C^6H^4—AzH^2 \end{array} \right.$$

On opère comme dans le brevet principal.

Procédé de préparation d'un composé albumineux, ferrugineux avec les organes animaux, par Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232805. — 14 septembre 1893. — 13 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer avec du foie d'animaux, une combinaison albumino-ferrugineuse destinée à l'alimentation.

Description. — On prend du foie, on le hâche, et on le mélange avec cinq fois son poids d'eau distillée, de manière à amener la température graduellement à 95°. Lorsque la matière albuminoïde commence à se coaguler, on chauffe jusqu'à l'ébullition qu'on maintient 5 à 8 minutes jusqu'à clarification, puis on filtre, on lave à l'eau bouillante, et enfin on traite par l'acide tartrique, tant qu'il se forme un précipité que l'on jette sur filtre, lave et sèche dans le vide, puis pulvérise.

Procédé pour enlever l'encre des papiers d'imprimerie dans le but de leur application à la fabrication du papier, par Hennig. — (Br. 232339. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893.)

Objet du brevet.— Procédé de traitement des papiers imprimés, dans le but d'enlever l'encre pour le transformer en papier neuf.

Description. — Ce procédé consiste à traiter le papier par un mélange d'eau, d'ammoniaque, et d'essence de térébenthine, et l'on fait bouillir.

Procédé pour la fabrication de tissus souples et imperméables pour tous les usages chirurgicaux et autres, par Truchon et Zouzee, rep. par Chassevent. — (Br. 232548. — 31 août 1893. — 3 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de tissus imperméables destinés aux usages chirurgicaux, consistant à l'imprégner de gélatine chroméo.

Description. — On fait dissoudre 30 grammes de gélatine dans 100 grammes d'eau ; après dissolution, on ajoute 10 grammes de sucre et 3 grammes de glycérine. On immerge le tissu dans cette solution additionnée de 10 °/₀ de bichromate de potasse et chauffée.

Procédé pour extraire le chlore des liqueurs épurées des cendres de soude des eaux salées et d'autres substances analogues, ainsi que les moyens et appareils pour la production du chlorure de chaux, par Bennison Cosnett Slayes et Smallwod, rep. par Brandon. — (Br. 232961. — 21 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Procédé de fabrication d'un enduit élastique résistant aux intempéries de l'air et protégeant contre la rouille, par Cohn, fabricant de couleurs à Berlin, et Maurice Detourbe, à Paris. — (Br. 233064. — 26 septembre 1893. — 21 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'oxyde de plomb à du sel marin et de l'eau en petite quantité.

Description. — On mélange 10 parties d'oxyde de plomb et 2 parties de sel marin, on y ajoute de l'eau, de manière à faire une bouillie, on additionne ensuite d'un sel de zinc de cuivre, fer, chrome et manganèse, et on broie la matière colorée. Le produit ainsi obtenu est lavé, puis on le mélange à l'huile de lin pour en faire un enduit.

MÉTALLURGIE. — FER ET ACIER.

Perfectionnement apporté à l'épuration du fer et de l'acier, par SANITER, à Wigan, comté de Lancaster (Angleterre), rep. par Dumas. — Certificat d'addition au brevet pris le 13 juillet 1892. — (Br. 222976. — 18 août 1893. — 22 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à modifier légèrement les proportions des divers produits, sels ou oxydes des métaux alcalino-terreux, ainsi que les fours et appareils dans lesquels s'effectue l'opération; ce même procédé peut s'appliquer à la désulfuration du nickel, et aux alliages de ce métal et autres.

Description. — Pour le nickel et ses alliages, on emploie 1 à 3 parties de chlorure ou de fluorure de calcium, avec 3 parties de chaux. Soit: spath-fluor, 1 partie, chlorure de calcium, 1 partie, et chaux, 3 parties; on ajoute, lorsqu'il est nécessaire, 1 partie de charbon. On place ce mélange dans la poche à fondre, on le comprime fortement, puis on fait couler le nickel fondu ou l'alliage de nickel sur ce mélange qui se liquéfie peu à peu par suite de la chaleur du métal, et qui traverse la couche de ce dernier, en remontant à la surface. Les proportions sont de 18 à 30 parties de mélange, pour 100 de métal, suivant le degré d'impureté. Si on opère dans des fourneaux à garniture neutre ou basique, on emploie des matières épuratrices fusibles, dans des proportions pouvant varier depuis 1 jusqu'à 10 parties de chlorure ou fluorure pour 50 parties d'oxyde du métal alcalino-terreux, en vue d'obtenir une scorie très basique avec laquelle le métal fondu est fortement brassé, soit à la main, soit par la rotation du four. On peut additionner de charbon un mélange servant à éviter, s'il est nécessaire, l'oxydation du métal pendant l'opération.

Procédé permettant d'éviter ou de diminuer considérablement l'engagement et le rétrécissement du bec de la cornue dans la fabrication de l'acier Thomas, par la SOCIÉTÉ ANONYME D'OUGRÉE, rep. par Brandon et fils. — (Br. 232562. — 1er septembre 1893. — 2 décembre 1893.)

Perfectionnements dans le traitement du fer métallique ou malléable, par LEAD, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 232624. — 5 septembre 1893. — 6 décembre 1893).

Procédé et installation pour la production des métaux, traitement direct des minéraux, par BERNER, conseiller d'État, ingénieur des mines à Strasbourg, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233413. — 14 octobre 1893. — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production directe des métaux, au moyen des minerais, les produits de fusion variée étant obtenus simultanément et sans interruption. Le caractère essentiel du procédé consiste essentiellement en ce que la fusion des minéraux a lieu dans un haut fourneau à 4 cuves, à récupérateur de gaz et à fours d'affinage adjacents aux creusets: ce travail s'accomplissant, soit en faisant marcher alternativement une moitié du haut fourneau au vent forcé, et en y injectant de l'air à différents niveaux pour obtenir une réduction ininterrompue, tandis que l'autre moitié du haut fourneau communiquant avec la cheminée, aspire les gaz chauds provenant de la première moitié et y circulant suivant des directions déterminées, ainsi que l'air et le gaz provenant de régénérateurs *ad hoc*. Le tout a pour but de développer une haute température favorable à la décarburation, soit en faisant marcher simultanément les deux moitiés du haut fourneau au vent forcé par la fusion simultanée, les cuves étant aussi chauffées du dehors pour renforcer les réactions qui s'y accomplissent. Le métal contenu dans les creusets et coulé soit directement, soit dans les fours d'affinage où on l'affinera. Ces fours peuvent marcher indépendamment du haut fourneau, et en même temps, les deux moitiés de ce dernier peuvent marcher indépendamment l'une de l'autre.

Perfectionnements dans la fabrication des rails en acier pour chemins de fer, par la SOCIÉTÉ DITE « HARVEY STEEL COMPANY », rep. par Chassevent. — (Br. 233480. — 17 oct. 1893. — 10 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de rails de chemins de fer, en acier, susceptibles de résister à tous les efforts qui y sont exercés, et possédant une dureté suffisante sur la surface du champignon, pour le protéger contre toute usure rapide et défectueuse. Ce procédé consiste à produire des rails dont la partie supérieure du champignon contient 5/10 pour cent ou plus de carbone, tandis que le restant de la tête et du corps n'en contient que 2,5/10 à 4/10 pour cent et la semelle en contenant moins de 2/10.

Description. — Pour obtenir ces rails, on étire un lopin que l'on a convenablement surcarburé à la partie que doit en dernier lieu former le champignon, et on décarbure également celle qui doit constituer la semelle. Le lopin est fait à la manière ordinaire, ne contenant pas moins de 2,5/10 de carbone pour cent, et pas plus de 4/10. La surcarburation et la décarburation du lopin peuvent s'obtenir, en soumettant ce dernier à une chaleur intense pendant qu'il est emboîté dans une masse de matières granuleuses, disposées en trois couches, et déposées dans un réceptacle ménagé dans la chambre du foyer.

La partie du lopin qui doit être décarburée s'emboîte à la profondeur de 25 millimètres environ dans une couche granuleuse composée de sable et de minerai de fer fin. La partie du lopin qui doit être surcarburée, s'emboîte à une profondeur d'environ 25 millimètres dans une couche de matière carbonée granulée qui est fortement comprimée contre le lopin, tandis que la partie moyenne de ce dernier est entourée d'une couche de sable qui est placée entre la couche de matière carbonée et celle de sable et de minerai de fer mélangés. Le lopin ayant été soumis à une chaleur intense pendant le temps voulu et dans les conditions exigées, est retiré de la masse granuleuse pour être transformé en rails, suivant la manière ordinaire.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER.

Perfectionnements à l'extraction électrolytique du nickel, du cobalt, du zinc, de l'étain, du plomb et du cuivre, par Hœpfner, rep. par Chassevent — (Br. 231657. — 20 juillet 1893. — 26 octobre 1893.)

Procédé et appareil pour la récupération du zinc, par Lynen, rep. par Blétry. — (Br. 232502. — 29 août 1893. — 30 novembre 1893).

Objet du brevet. — Four caractérisé par la suppression de compartiments antérieurs et d'allonges, et par la disposition de chambres de condensation dans lesquelles se déposent les vapeurs de zinc.

Application de l'électrolyse à l'extraction de l'or et de l'argent des eaux-mères des marais salants, par Brémond, rep. par Delom. — (Br. 232512. — 29 août 1893. — 30 novembre 1893.)

Perfectionnements dans le dérochage et le décapage des plaques, bandes, ressorts en fil métallique, et autres objets en fer et en acier, et dans les appareils pour ce travail, par Rawson, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232729. — 9 septembre 1893. — 9 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de décapage et de dérochage des objets en fer et en acier, consistant à les soumettre à un courant électrique renversé de temps en temps, en présence d'un acide.

Description. — On prend 5 0/0 d'acide chlorhydrique à 1,140 de densité, 3 0/0 d'acide sulfurique à 1,750. On fait passer un courant que l'on renverse trois ou quatre fois par minute. Après plusieurs renversements et en 10 minutes, l'écaille de matière étrangère tombe. On facilite l'opération, en maintenant la température de 20° à 32°.

Procédé de récupération de l'étain des rognures de fer-blanc, des vieilles boîtes en fer-blanc, etc., par Martin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 232917. — 19 septembre 1893. — 15 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de récupération de l'étain du fer-blanc, consistant à traiter les objets à désétamer par l'acide sulfurique additionné d'un agent oxydant, ou en se servant tout simplement de l'oxygène de l'air pour oxyder.

Description. — Soit par exemple l'emploi du chlorate de potasse. Ce dernier corps pouvant fournir six équivalents d'oxygène, on en emploie un équivalent, pour 6 d'acide sulfurique. On complète le bain en ajoutant 4 kil. d'eau et 1 kil. d'acide à 58°Bé, et on y plonge les objets. Tout l'étain se dissout. On chauffe à 50°C. La température peut s'élever à mesure que le bain s'affaiblit. On retire ensuite l'étain du bain par les procédés connus.

Procédé d'extraction des minerais d'antimoine, d'étain, et de tous autres ayant des propriétés de même nature, par Bachimont, rep. par Chassevent. — (Br. 233111. — 28 septembre 1898. — 26 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé d'extraction d'antimoine, étain, etc., consistant à transformer le métal en chlorure, par double décomposition entre le minerai et un chlorure métallique.

Description. — Exemple : Le minerai contenant, supposons 20 0/0 d'antimoine, est mélangé de chlorure de fer, à peu près en proportions égales. On chauffe en vase clos, on recueille le chlorure volatil dans les eaux chlorurées ferrugineuses provenant de précipités d'opérations précédentes, afin de précipiter le chlorure d'antimoine par le fer ou par électrolyse.

Procédé de fabrication de l'alumine et de ses dérivés dans le but de l'obtention de l'aluminium métallique et autres sous-produits. — Cert. d'add. au brevet pris le 5 avril 1893, par Peniakoff, rep. par Armengaud Aîné. — (Br. 229154. — 6 octobre 1893. — 3 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'acide sulfureux et d'aluminate sodique, consistant à chauffer le sulfate de soude avec un réducteur en présence de l'alumine ou de ses dérivés.

$$3Na^2SO^4 + Na^2S = 4Na^2O + 4SO^2$$
$$Al^2O^3 + Na^2O = 2NaAlO^2$$

Certif. d'addition au même brevet. — (Br. 229154. — 6 octobre 1893. — 3 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du cyanure d'ammonium ou de l'acide cyanhydrique. Le cyanure d'ammonium se prépare par la méthode de Kuhlmann et Langlois.

ESSENCES — RÉSINES — CIRES — CAOUTCHOUC

Solidification de l'huile de pétrole, par Maestracci, lieutenant de vaisseau, place d'Armes, 11 à Toulon. — (Br. 232247. — 21 août 1893. — 22 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de solidificatiou de l'huile de pétrole, au moyen d'un savon de résine.

Description. — On mélange à 1000 litres d'huile de pétrole 250 litres d'huile minérale, 333 litres de soude caustique, 130 kil. de résine, 100 kil. d'argile, et 100 kil. de sciure.

Vernis-laque universel à polir et à glacer les meubles, par De la Royère, rep. par Benoît. — (Br. 232342. — 23 août 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un vernis à base de gomme laque, soit pour le tampon, soit pour remplacer l'huile à polir les meubles.

Description. — 1°) Vernis à tampon.

Alcool à 94°	1000	parties.
Essence de lavande	15	—
Copal dur	50	—
Gomme laque fine	365	—
Résine acoroïde	45	—
Résine élimi	30	—
Benjoin	30	—

2°) Vernis pour remplacer l'huile qui sert au polissage des meubles.

Alcool à 94	1500	parties.
Ether	30	—
Essence de lavande	25	—
Essence d'aspic	25	—
Acide borique	30	—
Camphre	7	—
Gomme copal dure choisie	50	—
Sandaraque	100	—
Laque fine	265	—
Benjoin	30	—
Baume de copahu	30	—
Teinture de cannelle	5	—

Procédé industriel nouveau de préparation des colles de fécules et leur application, par DORNEMANN, boulevard Voltaire, 129, Paris. — (Br. 232781. — 13 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colles de fécules, consistant à délayer de la fécule dans de l'eau, de manière à éviter les grumeaux, puis à traiter par un chlorure ou autre sel susceptible d'ouvrir les cellules.

Description. — EXEMPLE : On prend 80 kilogrammes de chlorure de magnésium ou de calcium par 100 kilogrammes de fécule, ou bien 20 à 30 kilogrammes d'alcali pour la même quantité de fécule, puis, quand l'amidon est bien désagrégé, on sature l'alcalinité, soit complètement, soit en laissant une légère acidité.

Colle nouvelle, par DE MEULEMEESTER, à Bruxelles, rep. par Fayollet. — (Br. 232882. — 18 septembre 1893. — 15 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Préparation d'une nouvelle colle, basée sur ce fait que la gomme en poudre ajoutée à la colle de poisson ou autre, liquéfie les gelées que forment ces dernières, et forment une colle excessivement forte.

Description. — On fait dissoudre la colle de poisson dans du vinaigre ou un autre acide. Le volume augmente de manière à devenir 40 ou 60 fois plus grand, et la gelée ainsi obtenue est triturée avec de la gomme selon la force à obtenir.

Procédé de dévulcanisation du caoutchouc et des autres gommes similaires vulcanisées, par la SOCIÉTÉ MICHELIN, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). — (Br. 233031. — 27 septembre 1893. — 22 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de dévulcanisation du caoutchouc, consistant à faire réagir sur le caoutchouc dissous dans un dissolvant approprié neutre un métal, étain ou fer, qui, sous l'influence de la chaleur, enlève le soufre de la gomme pour former un sulfure insoluble.

Description. — Voir Brevet allemand n° 10195. *Moniteur scientifique*, 627e livraison. Février 1894.

Procédé de préparation de colle pour peinture, par la SOCIÉTÉ HASTRUP ET Ce et le sieur CLASEN, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 232971. — 21 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colle aseptique à base de gélatine et de matières mucilagineuses.

Description. — A 100 parties en poids de colle animale ordinaire solide que l'on a dissoute, on ajoute 60 à 70 parties en poids de substances mucilagineuses liantes, environ 20 parties en poids de vinaigre de bois et à peu près 10 parties de créoline, de lysol, ou autres antiseptiques.

Rectification des huiles de résine, par DUMAS, rue Thide, à Bordeaux. — (Br. 233312. — 13 octobre 1893. — 5 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de rectification des huiles de résine, consistant à distiller l'huile de résine avec de la soude, de la potasse, ou des sels susceptibles de retenir les acides de l'huile.

Perfectionnements dans le traitement des déchets de caoutchouc pour la séparation des substances étrangères qui y sont contenues, également applicables à d'autres buts, par ANDERSON *Junior*. — (Br. 233377. — 13 octobre 1893. — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une toile métallique tendue sur un cadre en bois, et maintenue obliquement. Cette toile est traversée par un certain nombre de traverses de bois, qui s'étendent au-dessus de la toile métallique, en produisant avec celle-ci des angles. La toile peut subir un mouvement oscillatoire. Le caoutchouc, plus léger que les impuretés, passe sur les traverses, et tombe au bas de la toile ; les impuretés sont retenues par les traverses.

Procédé de traitement mécanique (?) et chimique de l'essence de térébenthine en vue de la désinfecter, par PORTE, à Sorgues (Vaucluse). — (Br. 233649. — 18 octobre 1893. — 16 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de distillation de l'essence de térébenthine dans un appareil distillatoire, approprié en vue de la désinfecter.

Description. — L'essence étant placée dans l'appareil, est soumise à une première distillation, puis ensuite, on fait une seconde distillation, où on la soumet à l'action de l'acide carbonique qui se combine (?) plus ou moins à l'essence.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS. — PARFUMERIE.

Procédé d'extraction par oxydation de l'oléo-margarine & de la stéarine contenues dans les corps gras, par PARMENTIER, 26, rue du Sentier, à Paris. — (Br. 231392. — 8 juillet 1893. 13 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières grasses animales par un agent oxydant, de préférence le bioxyde de manganèse, après les avoir soumises à la fusion.

Description. — On verse dans une cuve en bois doublée de plomb les corps gras, les suifs, etc.; on les chauffe au moyen d'un serpentin apportant de la vapeur d'eau sèche, et percé de trous dans la partie inférieure; sitôt que la matière commence à fondre, on y ajoute un composé de manganèse, de préférence du bioxyde, dans la proportion de 1 à 5 0/0; on brasse, de trente minutes à une heure, puis on laisse reposer la matière sans laisser trop refroidir, pour pouvoir décanter et éviter le premier dépôt.

Puis,on fait passer la matière qui est à l'état spumeux dans une seconde cuve semblable à la première; on la fait fondre, puis on ajoute une dissolution contenant de 1 à 3 millièmes de tartrate de potasse,et l'on fait bouillir trente à quarante minutes pour favoriser la réaction du tartrate. On laisse reposer,on ajoute 1 à 3 millièmes de blanc d'œuf ou d'albumine liquide. On brasse encore,et on laisse tomber la matière entraînée par l'albumine,et, pendant que les matières sont encore liquides, on les fait passer dans une cuve en bois à double fond percé de trous, et on y ajoute 1 à 3 millièmes de chlorure de sodium en solution.

Enfin, on laisse reposer quatre à six heures dans une cuve en bois maintenue à une température de 30 à 40°. Cette cuve doit être de forme conique et chicanee dans son intérieur, de manière à favoriser le dépôt de la stéarine. Après le dépôt de la stéarine,on ouvre un robinet placé inférieurement, par lequel on reçoit l'oléo-margarine contenant encore un peu de stéarine. Cette oléo-margarine est placée encore dans une cuve où elle est chauffée,et où la stéarine et l'oléo-margarine se séparent par densité; on les retire séparément à l'aide de robinets placés à la hauteur voulue.

Cert. d'add. au brevet précédent n° 231392, pris par PARMENTIER, (10 août 1893. — 20 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du permanganate de potasse, ou d'un mélange de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse.

Description. — On ajoute 2 p. de bioxyde de manganèse pour 1 de chlorate de potasse, et le permanganate, quand on l'emploie, est ajouté jusqu'à disparition d'odeur.

Procédé de préparation de suint pur, jaune et neutre, par KLEEMANN, rep. par Assi et Genès. — (Br. 232350. — 23 août 1893.— 23 novembre 1893). Voir le brevet allemand, 1893, p. 323.

Procédé de séparation des corps gras à points de fusion différents, contenus dans le gras de laine, par ECKENBERG et MONTEN, rep. par Coppin. — (Br. 232744. — 11 septembre 1893. 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Nous avons décrit ce procédé dans le *Moniteur Scientifique*, Avril 1894, p. 289.

Emulsion de gras et mode de production, par ECKENBERG et MONTEN, rep. par Coppin. — (Br. 232745. — 11 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une émulsion de gras obtenue au moyen de l'eau et un corps gras contenu dans le gras de la laine qui possède au plus haut degré la propriété de faire émulsion avec de l'eau pure; contenant au mininimum 30 0/0 de gras.

Description. — Voir *Moniteur Scientifique*, Avril 1894, p. 289.

Procédé de fabrication de Margarine, par DE KUNWALD et la SOCIÉTÉ CORDEWEENER et C[ie], rue de Moscou, 17, Paris. (Br. 232020. — 23 septembre 1893. — 20 décembre 1893.)

Nouveau produit appelé « Pseudo-ionone » et ses diverses transformations, avec leurs applications à la parfumerie, etc. — Certificat d'addition au brevet pris le 27 avril 1893, par TIEMANN. — (Br. 229683 — 18 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de production de nouveau corps odorants dérivés alkylés, hydrogénés, de la pseudo-ionone et de l'ionone, et procédé de condensation de la citronellone.

Description. — On agite parties égales de ces combinaisons pendant plusieurs jours, avec une solution diluée d'hydrate de soude ou de potasse. On reprend le produit de la réaction par l'éther,et l'on soumet à la distillation le résidu de la solution éthérée, dans un fort courant de vapeur d'eau. On recueille l'huile distillée, et on sépare par distillation fractionnée dans le vide, une portion bouillant à 153-156°, sous une pression de 21 millimètres. La substance ainsi isolée est la dihydro-pseudo-ionone. Par digestion avec l'acide sulfurique dilué, elle se transforme en dihydroionone à une température dépassant un peu 100°. La dihydroionone bout à 136°, sous une pression de 23 millimètres 5. Elle a une odeur franche de fleur.

Savon épilatoire de la peau, par MELLINGER, rep. par Blétry. — (Br. 233246. — 6 octobre 1893 — 2 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un savon épilatoire à base de sulfure de sodium.

Description. — On prend :

Glycérine	453 %
Suif	90 »
Huile de coco	90 »
Huile de ricin	180 »
Lessive caustique à 35 %	1814
Amidon	113
Eau	170
Sulfure de sodium hydrate	907
Huile de citronnelle	113

On fait un savon d'une part, d'autre part on fait un empois avec l'amidon ; ces opérations faites, on mélange l'empois au savon et on y ajoute le sulfure et l'essence de citronnelle.

Perfectionnements dans le mode d'extraction des corps gras, par Schlœsing, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 233456. — 16 octobre 1893. — 10 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à traiter le produit dont on veut retirer le corps gras par un dissolvant, puis à chasser le dissolvant qui reste par un jet de vapeur surchauffée de ce dissolvant ; ensuite à faire passer un courant de vapeur d'eau surchauffée qui, n'étant plus refroidie par la matière chaude ne s'y condense pas, n'empêche pas la dessiccation subséquente de la substance, surtout quand elle est amylacée.

Procédé de désinfection et de désodorisation des huiles, par Banget-Ruffin, rep. par Assi et Genès. — (Br. 233633. — 25 octobre 1893. — 16 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de désinfection des huiles, consistant à injecter dans ces huiles et à y faire barboter fortement un gaz non oxydant, de préférence l'acide carbonique, et cela à chaud, sans atteindre une température susceptible d'attirer la matière en traitement (120° environ). Le gaz entraîne les produits volatils et odorants. Quand on emploie l'acide carbonique, on le purifie par passage dans l'acide sulfurique.

Distillation des suints de laine, par Krause et Mayer, chimistes à Wittemberg (Allemagne), rep. par Blétry. — (Br. 233661. — 26 octobre 1893. — 18 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de distillation par voie sèche ou à la vapeur surchauffée de suints de laine de manière à les décomposer en lanoline et en produits bruns à point de fusion plus élevé et non saponifiables.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Perfectionnements apportés à la manufacture des explosifs sans fumée, par Du Pont, à Wilmington (Etats-Unis), rep. par Chassevent. — (Br. 232330. — 22 août 1893. — 23 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de poudre sans fumée, reposant sur ce fait que les divers dissolvants du coton-poudre, surtout les dérivés nitrés aromatiques, ont une tendance, lorsqu'ils sont mélangés à un liquide contenant en suspension du coton-poudre finement divisé, à s'emparer de la pyroxyline, et à laisser l'eau claire, pour faire dans celle-ci une masse plus ou moins compacte. Lorsqu'on ajoute un dissolvant dans les proportions voulues, et lorsqu'on agite la matière même légèrement, on arrive à un état granuleux bien défini. Ces grains soumis au durcissement, grâce à un mouvement de rotation dans un tambour, et par enlèvement de l'excès de dissolvant et d'un peu de chaleur, peuvent être gradués au point de vue de la division, pour donner une poudre sans fumée précieuse. La résine nitrée et la térébenthine conviennent surtout pour diminuer l'intensité de l'explosion.

Perfectionnements dans la fabrication des explosifs à haute puissance, par Adams Junior, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 232722. — 9 septembre 1893. — 8 décembre 1893).

Objet du brevet. — Explosif composé de sulfure d'antimoine, de nitrate de potasse, d'oxyde de mercure, d'acide picrique, de terre d'infusoires, etc.

Description. — Les proportions du mélange sont les suivantes :

Sulfure d'antimoine	1 %
Oxyde de mercure	1/2 %
Acide tungstique	1/2 %
Acide picrique	1 %
Fleurs de soufre	13 %
Nitrate de potasse	54 %
Terre d'infusoires ou autres	20 %
Eau	10 %

On mélange l'acide picrique, l'oxyde de mercure et le sulfure d'antimoine avec 27 parties d'eau, et on laisse reposer à une température de 94° pendant 10 minutes, puis on chauffe à la température de 104°. La solution se clarifiera. On mélange alors le nitrate et l'acide tungstique finement pulvérisé. La matière s'épaissit et devient verdâtre, puis brun foncé ; on chauffe alors à 104°. On ajoute alors la terre d'infusoires; et on abaisse la température à 71°, pour ajouter le soufre, puis on sèche. On peut remplacer l'acide tungstique par du camphre. Cet explosif est de 2 1/2 à 4 fois plus fort que la poudre de mine.

Nouvelle poudre de mine dite la « Vulcaïne », par la Dame Mourette, 4, rue de Phalsbourg, à Toulouse (Haute-Garonne). — (Br. 232977. — 23 septembre 1893. — 18 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une nouvelle poudre destinée à l'exploitation des carrières, mines, etc., composée de soufre, charbon, salpêtre, cendres et chlorate de potasse.

Description. — On mélange ensemble :

Salpetre	64 kilogr.
Charbon	5 »
Cendre	5 » 500 grammes
Chlorate de potasse	0 » 500 »
Soufre	25 kil.

Genre de poudre de tir, par LÉONARD, rep. par Assi et Genès. — (Br. 233613. — 24 octobre 1893. 16 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une poudre sans fumée de grande puissance. Cette poudre se compose de nitroglycérine, coton-poudre, lycopode, et substances propres à saturer l'acide libre (?) telles que l'urée ou le dinitrobenzol, avec ou sans addition d'huile. Les propositions indiquées ci-dessous peuvent varier avec la solidité de l'arme.

Description. — EXEMPLE : Pour l'arme de calibre 30 des Etats-Unis, les proportions suivantes sont satisfaisantes :

Nitroglycérine	150 p. en poids
Coton-poudre	50 d.
Lycopode	10 id.
Cristaux d'urée fortement pulvérisée	4

On peut remplacer l'urée par un poids égal de dinitrobenzol.

On commence par mélanger les divers éléments, puis on ajoute comme dissolvants, de l'acétone ou un mélange d'acétone et d'acétate d'amyle, ou d'acétate d'éthyle. La quantité de dissolvant à employer est une affaire d'appréciation, mais il faut avoir soin de toujours en ajouter suffisamment pour dissoudre tout le coton-poudre, et plutôt trop que pas assez. L'auteur a employé avec succès une proportion de dissolvant égale à une fois ou à une fois et demie le poids du coton-poudre employé. Ce dernier doit être de préférence de la trinitro-cellulose. Le mélange doit être à l'état visqueux ou pâteux. Après avoir été été trituré, on le laisse reposer en vase scellé pendant 12 heures plus ou moins, puis on agite le mélange soit à la main, soit avec l'œuf de Dower, de manière à évaporer la dissolution, et amener un contact intime entre les élements actifs de l'explosif. La substance est ensuite granulée, de manière à ce que les grains soient de la grosseur convenable pour l'emploi auquel la poudre est destinée. L'emploi d'une machine à macaroni est très commode.

Pour l'artillerie, de manière à augmenter les qualités de resistance à l'humidité, on ajoute 7 parties en poids d'huile de coton.

Explosif de sûreté et procédé de fabrication, par EVELYN LIARD, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 233681. — 27 octobre 1893. — 18 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un explosif à base de goudron, d'acide picrique et de perchlorate de potasse.

Description. — Pour préparer cette poudre, on procède de la façon suivante : On place dans une auge de capacité quelconque toute espèce de goudron de qualité convenable. Cette auge est placée au-dessus d'un foyer, et à l'un de ses côtes se trouvent trois robinets, dont l'un est près du fond, l'autre un peu plus haut, et le troisième au-dessus de ce dernier, de sorte que si l'on emploie une auge de 0m2787 cent., l'un des robinets se trouve près du fond, l'autre à 0m25 plus haut, et le troisième, à 37 cent. au-dessus de ce dernier, et à 0,30 cent. du bord supérieur de l'auge, de telle sorte que, au cas où la partie la plus légère du goudron en ebullition viendrait à la surface, l'on puisse ouvrir ce robinet et permettre au goudron de se déverser dans un récipient convenable. Le goudron qui est au niveau du robinet moyen, et qui a une température de 120°C, est enlevé et mélangé avec de l'acide picrique, dans les proportions de 1/3 de goudron, ou bien de moitié de goudron et moitié d'acide picrique. Cet acide se dissout dans le goudron, que l'on dénomme pour cela *goudron préparé*. A la température ordinaire, ce mélange est cassant et présente une apparence polie et luisante semblable à du jais. De la sciure de bois ou plutôt des aiguilles de pin réduites en poudre sont placées dans un malaxeur entouré d'eau bouillante. Pour 0k453 de sciure, on ajoute à chaud 0k906 de goudron préparé. On liquefie le goudron dans un vase convenable, et on ajoute graduellement la sciure. Une fois le mélange fait et refroidi, on passe au tamis et l'on a la *sciure préparée*.

On transforme ensuite du chlorate de potasse en perchlorate que l'on pulvérise, et mélange avec les autres élements dans les proportions suivantes :

Le perchlorate est chauffé dans un récipient entouré de vapeur d'eau à une température de 105° C, et l'on y ajoute pendant qu'il est chaud, la sciure qu'on mélange jusqu'à ce que la masse devienne claire, ce qui a lieu après une agitation de 15 à 20 minutes. On place ensuite la matière sur un tamis, et on la passe apres refroidissement. L'explosif ressemble à de la poudre à canon.

On peut aussi opérer de la façon suivante. On reduit du chlorure de sodium en poudre fine, on en sature 0 kil. 453 par 0 kil. 037 d'acide picrique et on ajoute au mélange les 2/3 ou la moitié de chlorate. On dessèche alors dans un vase à double paroi et on ajoute 0,028 de carbonate de magnésie. Une fois le tout bien sec, on y ajoute de la sciure preparée, dans la proportion de 75 p. du mélange pour 25 de sciure; mais avant d'associer les éléments il est préférable de conserver quelques jours les matières ainsi préparées.

Cette poudre peut faire explosion sous l'eau avec une capsule de fulminate ordinaire. Dans un terrain sec, on peut employer la fusée ordinaire sans la dite capsule de fulminate Ce produit peut remplacer la dynamite, la gelatine etc., et ne subit pas les influences climateriques ; il est très stable et ne donne pas de fumées dangereuses.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé pour la concentration de l'acide sulfurique dans des vases en plomb, par W. Wolters, à Borowitschi (Russie). — (Br. allemand 73.689. — 11 juin 1893. — 15 avril 1894).

Le procédé consiste dans l'addition à l'acide à concentrer, de sulfate de plomb qu'un agitateur spécial maintient en suspension dans l'acide, durant la concentration. L'acide étant ainsi toujours saturé de sulfate de plomb n'attaque plus le métal.

Cette assertion est en opposition avec les résultats de Lunge qui a montré que l'attaque du plomb par l'acide sulfurique est moindre lorsque l'acide n'est pas agité, que lorsque le sulfate de plomb adhérent au métal et qui le protège mécaniquement est enlevé par l'agitation.

Voir le brevet français, présente livraison, p. 89.

Procédé et appareil pour la décomposition des chlorures alcalins par le charbon à chaud, par Marie Benze, à Vienne (Autriche). — (Br. allemand 73.935. — 21 juillet 1893).

Le procédé repose sur la décomposition directe du chlorure de sodium par l'oxyde de carbone, en alcali caustique et chlore libre, en vertu de l'équation :

$$2NaCl + CO = Na^2O + 2Cl + C.$$

Cette décomposition, qu'on a vainement tenté de réaliser jusqu'ici, réussirait, d'après le présent brevet, dans un four de construction particulière dont nous ne pouvons, faute de figures et plans, donner une description ici. Nous nous contenterons de signaler ce brevet aux intéressés.

Procédé de préparation de blanc de plomb, par R. Matthews, à Londres et J. Noad à East-Ham (Essex). — (Br. allemand, M. 9491. — 19 janvier 1893. — 22 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de blanc de plomb, consistant à traiter par le gaz carbonique une solution d'acétate de plomb ou une liqueur contenant de l'oxyde de plomb et de l'acide acétique, additionnée de glycérine dont la présence empêche le dépôt rapide du blanc de plomb ou de l'oxyde de plomb en suspension, et produit un sous-carbonate de meilleur pouvoir couvrant.

Description. — Nous broyons avec de l'eau de la litharge, du massicot ou du carbonate de plomb naturel, préalablement transformé en oxyde par la calcination, de manière à obtenir un lait d'oxyde de plomb. Nous y ajoutons un mélange d'acide acétique et de glycérine à poids égaux dans la proportion d'environ :

Glycérine à 30°	1 partie
Acide acétique d = 1,040	1 —
Emulsion d'oxyde de plomb	20 —

On malaxe vivement, et au fur et à mesure que la masse épaissit, on y ajoute un peu d'eau pour lui donner finalement la consistance d'une bouillie épaisse. On laisse reposer 24 heures, on éclaircit encore la pâte s'il est nécessaire, et l'épure par décantation des parties légères qui surnagent et du dépôt lourd formé de plomb métallique, de grains grossiers d'oxyde, etc. Ce dépôt est renvoyé à la meule qui prépare l'émulsion.

La partie moyenne, contenant le mélange de sels basiques de plomb dans l'état convenable de division, est traitée par le gaz carbonique. Celui-ci ne doit pas être employé en excès, sinon, il se reforme du carbonate neutre de plomb, dont le pouvoir couvrant est inférieur à celui du carbonate basique. On recueille ce dernier sur filtre, on le lave, sèche et broie, ou conserve pour l'usage.

Les premières eaux retournent au broyage et servent à préparer de nouvelles émulsions.

Notre procédé est caractérisé par l'emploi de la glycérine auquel nous avons reconnu les avantages suivants : Il empêche l'oxyde de plomb de se prendre au fond du vase en un dépôt cohérent et le maintient en suspension, formant ainsi une véritable émulsion ; le carbonate produit n'offre aucune apparence de cristallisation, et possède, par suite de son état physique particulier, un pouvoir couvrant considérable.

Procédé de préparation de plombates et de peroxyde de plomb, par P. Marx, à Bad-Nauheim. — (Br. allemand, M. 9.507. — 6 mars 1893. — 22 mars 1894).

Objet du brevet.— 1° Procédé de préparation de plombate de chaux (ou d'autres terres alcalines), consistant à traiter le plomb fondu par de la chaux en poudre, chauffée au rouge, (ou de la baryte) de la strontiane ou leurs carbonates), au contact de l'air.

2°. Procédé de préparation de peroxyde de plomb (acide plombique) très divisé par l'action de l'acide acétique sur le plombate préparé suivant le § 1.

Description. — Notre procédé consiste à oxyder le plomb fondu au contact de l'air en présence de la terre alcaline, chaux, baryte on strontiane, dont on veut obtenir le sel.

On fond le plomb dans un récipient approprié, creuset, cornue, ou sur la sole d'un four, et on y ajoute la chaux en poudre fine. Par de fréquents ringardages, on renouvelle les surfaces de contact.

SUBSTANCES ORGANIQUES A USAGE MEDICAL ET DIVERSES.

Procédé de préparation de pyrazines au moyen d'amidokétones, par le professeur Dr S. Gabriel, à Berlin. — (Br. allemand, G. 8410. — 24 août 1893. — 12 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'homologues de la pyrazine, consistant à oxyder les

amidokétones au moyen d'agents comme les sels mercuriques, le ferricyanure de potassium, les sels cuivriques, l'eau oxygénée, le permanganate, et d'autres analogues.

Description. — Je prépare la méthylepyrazine, par exemple de la manière suivante :

Dans une solution de :

Chlorure stanneux	4 kilogr. 500
Acide chlorhydrique fumant	6 litres 500

on introduit peu à peu, en refroidissant et remuant continuellement le liquide :

Isonitroso-acétone	870 grammes.

On obtient une solution limpide que l'on étend avec 10 litres d'eau glacée, et neutralise par 24 kilogrammes de lessive de soude caustique à 33 °/₀, en maintenant la liqueur froide, par addition de glace. On ajoute d'un seul coup 3 kilogrammes de sublimé dissous dans une quantité suffisante d'eau. Le mercure se sépare à l'état métallique.

En envoyant de la vapeur d'eau dans la liqueur, la diméthylepyrazine distille ; on l'extrait du produit condensé par les moyens connus. Elle est très pure du premier jet, et distille entièrement à 154° C. Le rendement est très satisfaisant.

Le même procédé d'oxydation transforme en dérivés pyraziniques les dérivés de l'amido-acétone, par exemple ceux que l'on obtient avec les éthers acétylacétiques nitrosés, ou les acides amidokétoniques, comme l'acide amido-acétylacetique ou ses éthers alcoyles, qui s'obtiennent en réduisant les éthers nitrosés correspondants.

Condensation de phénylehydrazines as-alcolylesubstituées avec les chlorure, bromure ou iodure d'o-oxybenzylène, (Addition au brevet 68176 (R. 6777), par le Dr J. Roos, à Francfort. — (Br. allemand, R. 7489. — 5 août 1892. — 19 mars 1894.)

Objet du brevet. — Modification au, procédé du brevet 7283, consistant à faire agir le chlorure, bromure ou iodure d'o-oxybenzylène sur les phénylehydrazines substituées suivantes :

as-méthylephénylehydrazine.
as-éthylephénylehydrazine.
as-isopropylephénylehydrazine.
as-isobutylephénylehydrazine.
as-amylephénylehydrazine.
as-benzylephénylehydrazine.

Description. — On fait réagir l'un sur l'autre les deux constituants, soit directement, soit au sein d'un milieu indifférent comme l'alcool, l'éther ou d'autres analogues. Il se forme à côté de l'acide chlorhydrique une phénylehydrazine substituée, en vertu de l'équation :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> Az - AzH^2 + C^6H^4 \Big< \begin{matrix} OH. \\ CHCl^2 \end{matrix} = 2HCl + \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> Az.Az = CH.C^6H^4.OH$$

Pour les moyens à suivre pour isoler et purifier le produit de la réaction, consulter le brevet principal.

Procédé de préparation de 1-phényle 3-méthyle 5-pyrazolon, par W. Krauth, à Francfort. — (Br. allemand. W. 9063. — 4 avril 1893. — 19 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de 1-phényle-3-méthyle-5 pyrazolon et de ses dérivés alcoylés, alcoylhydroxylés, alcoylehydroxyle-alcoylés, consistant à condenser ou faire réagir l'acide tétrolique, soit en nature, soit sous forme de sels ou d'éthers, sur la phénylehydrazine, ou sur ses dérivés alcoylés ou alcoylehydroxylés; les produits obtenus peuvent encore être alcoylés ultérieurement.

Description.— On chauffe plusieurs heures à 125° C. 1 molécule d'acide tétrolique (ou l'un de ses sels ou éthers) avec 1 molécule de phénylehydrazine. Les deux corps se condensent avec séparation d'alcool, en donnant naissance à l'1 phényle 3-methyle 5 pyrazolon. En versant le produit dans l'éther, le produit de condensation se sépare en feuillets à éclat adamantin que l'on purifie par lavage à à l'éther, fondant à 170° C.

On opère de même avec les phénylehydrazinés substituées;
méthylephénylehydrazine symétrique,
paraméthoxyméthylephényle hydrazine,
para-éthoxyméthylephénylehydrazine,
paraméthoxyméthylephénylehydrazine,
paraéthoxyéthylephénylehydrazine,

Procédé de préparation d'éthers d'acides gras des alcools terpéniques $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$, par le Dr J. Bertram, à Leipzig. — (Br. allemand, B. 14367. — 23 février 1893. — 27 mars 1894.

Objet du brevet. — Préparation d'éthers gras (formiates, acétates, butyrates, valérianates) des alcools terpéniques (terpinéol, bornéol, isobornéol, géraniol, linaléol, etc,) consistant à traiter ces alcools, ou les huiles essentielles qui contiennent ces alcools libres ou sous forme d'éthers, (essences de lavande, geranium, palmarosa, citronelle, coriandre, petit-grain, menthe, etc), par des acides gras, à basse température, en présence ou non de petites quantités d'acides minéraux, comme l'acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique ou autres semblables.

Description. — *Exemple I.* — On mélange à la température de 10° C. environ ;

Géraniol	100 parties
Acide formique $d = 1.20$	200 à 300 —

La réaction se déclare aussitôt, accompagnée d'un dégagement de chaleur. On refroidit de manière à ce que la température du mélange ne dépasse pas 20-25°, sinon il se separe des hydrocarbures. La

réaction achevée, on étend d'eau, on recueille l'éther qui surnage, et on le lave à la soude carbonatée. On purifie par distillation à la vapeur d'eau ou rectification dans le vide.

Pour les éthers formiques du bornéol et du menthol, il est nécessaire de chauffer doucement, vers 50-60°, au bain-marie, afin de provoquer la réaction :

Exemple II. — On mélange :

Terpinéol	100 parties
Acide acétique glacial	200 à 300 —
Acide sulfurique	5 à 10 —

Dans cette préparation, l'acide sulfurique peut être remplacé par un poids égal d'acide nitrique, chlorhydrique, bromhydrique. Les mêmes proportions s'appliquent à la préparation des éthers formique, propionique, valérianique, etc., ainsi qu'aux autres alcools terpéniques, menthol, bornéol, etc.

On opère d'ailleurs comme dans l'exemple I. Pour les éthers butyriques et valérianiques, il est nécessaire de chauffer jusque vers 80° C.

Dans beaucoup de cas, au lieu d'opérer sur les alcools terpéniques, on peut agir directement avec les huiles essentielles qui contiennent une proportion assez considérable de ces alcools à l'état libre, par exemple les essences de géranium, de palmarosa, de citronelle, de coriandre, de petit-grain, et autres analogues. Voir les brevets, années 1892, p. 376 ; 1893, p. 71.

Procédé de préparation de sels d'une base aromatique iodée non azotée, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand F. 7259. — 22 décembre 1893. — 27 mars 1894.

Objet du brevet. — Transformation de l'iodosobenzol en une base iodée, par l'action de l'acide sulfurique concentré.

Description. — On dissout 1 partie d'iosobenzol dans 20 parties d'acide sulfurique concentré, on étend avec de la glace et filtre. En ajoutant de l'iodure de potassium à la liqueur filtrée, on précipite la nouvelle base.

En ajoutant à la solution sulfurique étendue d'autres sels alcalins, chlorure, bromure, chromate, etc., on obtient les sels correspondants de la base iodée.

Procédé de préparation de p.-phénétolcarbamide. — Addition au brevet n° 63485, par J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand R. 8156. — 29 octobre 1892. — 27 mars 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé de préparation de p.-phénétolcarbamide décrit dans notre brevet n° 63485, consistant à chauffer directement le chlorhydrate de p.-phénétidine avec de l'urée, ou la para phénétidine libre avec un sel d'urée, nitrate ou azotate, soit en autoclave, soit en solution aqueuse, à l'ébullition, soit encore au sein d'un autre dissolvant.

Description. — D'après notre premier brevet, nous préparons la p.-phénétolcarbamide en traitant le chlorhydrate de p.-phénétidine par le gaz phosgène, et faisant agir l'ammoniaque sur le produit de cette première réaction. Nous avons reconnu que cette substance s'obtient directement par l'union de la p.-phénétidine et de l'urée.

Exemple. — On chauffe pendant 6 heures au réfrigérant à reflux :

P.-phénétidine	1.000 grammes
Nitrate d'urée	2.000 —
Eau	5.000 —

La p.-phénétolcarbamide formée cristallise par refroidissement. On en obtient ainsi environ 700 grammes. En faisant bouillir à nouveau la liqueur filtrée pendant 4 heures, il se forme une seconde cristallisation d'environ 600 grammes de p.-phénétolcarbamide.

Procédé de préparation d'acide salicylique, par Aktien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, Berlin. — (Br. allemand. A. 3664. — 8 novembre 1893. — 29 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide salicylique ou de son sel de potassium, par application du procédé formant l'objet de la demande de brevet M. 9569, consistant à mélanger 2 molécules de phénol et 1 molécule de potasse avec une quantité de kieselguhr (terre d'infusoires) suffisante pour empêcher la masse de s'agglomérer, et à chauffer ce mélange en autoclave dans une atmosphère d'acide carbonique.

Description. — Nous avons reconnu que la transformation du phénol en acide salicylique s'opère dans les conditions décrites dans la demande de brevet, M. 9569, sans qu'il soit nécessaire de mettre en présence un grand excès de potasse, lorsqu'on mélange aux quantités théoriques de phénol et d'alcali, c'est-à-dire à 2 molécules du premier pour 1 molécule du second, une proportion de terre d'infusoires suffisante pour obtenir une masse poreuse, ne s'agglomérant pas à la chaleur. Notre nouveau procédé réalise une sensible économie. La température de réaction est comprise entre 120 et 160°, et l'acide salicylique ainsi obtenu est pur du premier jet, la terre d'infusoires retenant les petites quantités de composés résineux concomitants.

Pastilles d'iodoforme pour la préparation d'émulsions, par A. Witzel, à Wiesbaden. — (Br. allemand W. 9637. — 6 décembre 1893. — 2 avril 1894.)

Objet du brevet. — Pastilles d'iodoforme pour la préparation d'émulsions au moyen d'iodoforme (2 parties) savon (1 partie) et borax (1 partie).

Description. — Les pastilles obtenues avec les proportions de constituants indiquées s'émulsionnent facilement par agitation dans l'eau. L'émulsion n'enflamme pas les plaies et hâte leur cicatrisation.

Préparation de p.-sulfodérivés aromatiques de l'aldéhyde protocatéchique,, par Chemische Fabrik auf Aktien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand C 4794. — 2 novembre1894. — 9 avril 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de p.-sulfodérivés aromatiques de l'aldéhyde protocatéchique, du

type de l'aldéhyde p.-benzolsulfo-protocatéchique, consistant à faire agir un dérivé halogéné aromatique comme les chlorures d'acides benzolsulfonique, o-m ou p.-toluènesulfoniques, etc., sur l'aldéhyde protocatéchique en présence de substances capables de fixer l'acide produit, alcalis caustiques ou carbonatés, terres alcalines, phosphates alcalins, etc.

Description. — A une solution refroidie à 0° de :

Adéhyde protocatéchique	400 grammes
Eau (?)	10 litres

on ajoute peu à peu, en remuant énergiquement, une solution de :

Chlorure benzinesulfonique $C^6H^5.SO^2Cl$	510 grammes
Ether	5 litres

puis, en maintenant la liqueur en rapide agitation, on y fait couler une lessive alcaline préparée avec :

Lessive de soude caustique à 15 0/0	730 grammes
Eau	5 litres

Lorsque l'odeur du chlorure organique a disparu, on ajoute une seconde dose de 730 grammes de soude à 15 °/₀, pour dissoudre dans la lessive aqueuse l'aldéhyde p.- benzolsulfo-protocatéchique formé. L'éther retient une petite quantité de dérivé disulfonique d'où l'on régénère sans difficulté l'aldéhyde protocatéchique.

La solution aqueuse traitée par l'acide chlorhydrique donne le dérivé sulfo-aldéhydique sous forme de gouttes huileuses qui se concrètent peu à peu.

Le produit est purifié par cristallisations dans le toluène.

Procédé de préparation d'éthers acides au moyen d'acides sulfoniques aromatiques. Addition au brevet 69115, par F. Krafft et A. Roos à Heidelberg. — (Br. allemand K, 11034. — 17 août 1893. — 9 avril 1894.)

Objets du brevet. — 1° Extension du procédé du brevet 69115 à la préparation d'éthers composés (éthers acides) d'acides aromatiques sulfoniques, consistant à faire agir ces acides, lorsqu'ils sont stables aux températures de réaction, sur les alcools à des températures supérieures à 100° C.

2° Modification au procédé du § 1, consistant à faire agir à des températures assez élevées, en général supérieures à 100°, les acides sulfoniques aromatiques sur des éthers composés.

3° Application du procédé du brevet 69115 à la préparation d'éthers simples ou composés des phénols, naphtols, etc., consistant à chauffer ces composés, soit à sec, soit en présence d'alcools, avec des acides aromatiques sulfoconjugués, ou avec des éthers de tels acides que leur stabilité à haute température rend propres à un tel traitement.

Description. — Le texte n'en donne pas. Cependant quelques explications n'eussent pas été superflues !

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION.

Procédé de préparation d'acide α_1-α_4 amidonaphtol α_3 sulfonique au moyen de l'acide α_1-α_4 naphtylènediamine α_3 sulfonique que l'on chauffe avec des acides minéraux étendus, par Léopold Cassella, à Francfort sur/Mein. — (Br. allemand n° 67062. — 2 décembre 1892. — Addition aux brevets 67062 et 73048.)

En appliquant à l'acide α_1-α_4-naphtylènediamine α_3-sulfonique du brevet 70019 le procédé décrit dans notre brevet principal, c'est-à-dire en chauffant cet acide à 100-110°, avec un acide minéral étendu, il se transforme en acide α_1-α_4-amidonaphtolsulfonique.

Ce nouvel acide est presque insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en longues aiguilles incolores. Traité par l'acide nitreux, il se transforme en un diazodérivé jaune brun, bien soluble dans l'eau, qui, bouilli dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, fournit l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline α-sulfonique S.

L'acide α_1-α_4-amidonaphtol α^3-sulfonique donne, par combinaison avec des diazodérivés, des couleurs très solides à la lumière et au savon.

Procédé de préparation de couleurs par réduction de l'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur/Mein. — (Br. allemand n° 73684. — 2 avril 1893. — 4 avril 1894.)

L'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique du brevet 70806 fournit, par réduction, des matières colorantes d'un grand intérêt pratique.

Si l'on opère la réduction en milieu alcalin, au moyen du sulfure de sodium, par exemple, on obtient un colorant qui teint les mordants chromés en vert.

La réduction en milieu acide, de préférence par le chlorure d'étain, engendre une matière colorante qui teint la laine chromée en nuances bleues pures.

Les deux pigments teignent la laine sur bains acides au bouillon et montent également, en bains neutres, sur mordants d'alumine ou de chrome.

Procédé de préparation de couleurs carboxylées du groupe indigotique, par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 73687, — 11 juin 1893. — 4 avril 1894.) Addition au brevet 56273.

En soumettant à l'action des alcalis fondants, au lieu de l'acide anthranilique du brevet principal, l'acide 1-2-3 amidophtalique ou l'acide glycinedicarbonique que l'on en dérive par l'action de l'acide monochloracétique, on obtient un acide indigo-carboxylique. Celui-ci se sépare du produit de la fusion étendu d'eau et acidulé, en flocons bleus.

L'acide indigo-carboxylique, traité à 65° C. par l'acide sulfurique fumant à 12 °/₀ d'anhydride, engendre un dérivé sulfoconjugué assez analogue au carmin d'indigo, mais dont les solutions

aqueuses sont sensiblement plus verdâtres. Les nuances qu'il communique à la laine non mordancée, sur bains acides, sont également plus vertes que celles du carmin.

En employant à la sulfoconjugaison de l'acide fumant plus riche en anhydride, les acides copulés formés deviennent plus solubles et teignent la laine directement en nuances encore plus verdâtres.

Procédé de préparation de dérivés alcoylesubstitués des acides α_1-α_4 dioxynaphtalinesulfoniques, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld.— (Br. allemand 73741.— 18 janvier 1893. — 4 avril 1894.)

L'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-monosulfonique ou disulfonique, chauffé à l'état de sel neutre ou basique avec un éther alcoylehalogéné ou un sulfate alcoolique, fournit un acide α_1-alcoyloxy α_4-naphtolsulfonique. On ne peut, par ce moyen, éthérifier qu'un seul hydroxyle. Avec les éthers benzyliques, (chlorure, sulfate de benzyle), on obtient à côté des acides benzyloxynaphtolsulfoniques les éthers dioxynaphtalinebenzylesulfoniques correspondants, isomères des précédents.

Le procédé de préparation consiste à chauffer pendant plusieurs heures à 100° C. la solution aqueuse du sel neutre ou basique de l'acide dioxynaphtalinesulfonique avec l'éther alcoylehalogéné, (chlorure, bromure, iodure, sulfate de méthyle, etc.)

Les colorants azoïques engendrés par l'union des acides alcoylexynaptolsulfoniques avec des diazodérivés sont de nuances plus jaunes que les couleurs correspondantes préparées avec les acides dioxynaphtalinedisulfoniques non alcoylés, et offrent les caractères des azoïques dérivés des naphtols.

Les colorants obtenus avec les éthers benzyliques isomères sont au contraire plus bleutés que les couleurs obtenues avec les acides dioxynaphtalinedisulfoniqnes non éthérifiés, dont ils ont d'ailleurs conservé les caractères généraux.

Procédé de préparation de matières colorantes vertes et bleues-vertes du groupe du vert malachite. — (3me addition au brevet 46384 et 2me addition au brevet 71156, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur/Mein. — 6 juin 1893. — 11 avril 1894.)

En condensant avec un aldéhyde benzoïque substitué, au lieu des dialcoylephénylamines aromatiques du brevet 46384, un alcaloïde benzylé, on obtient des leucobases qui, sulfoconjuguées et oxydées ou inversement, donnent des couleurs acides également très solides.

Les colorants dérivés de la benzylaniline ou de la dibenzylaniline teignent la laine en vert-bleu ; celui qu'on prépare avecla benzylorthotoluidine teint en bleu.

Procédé de préparation de nitro-oxy-anthraquinone, par Farbwerk Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur/Mein. —(Br. allemand 73860. — 2 avril 1893. — 18 avril 1894.)

La dinitro-anthraquinone est très peu attaquée par les lessives alcalines aqueuses. Traitée par la soude ou la potasse alcoolique, elle se transforme assez aisément, à chaud, en une nitro-oxy-anthraquinone.

Celle-ci est en poudre rouge-orangée, cristallisable dans l'alcool ou l'acide acétique glacial. Le point de fusion, peu net, est situé entre 165 et 170°.

Ce produit est destiné à la préparation de matières colorantes.

Procédé de préparation de dinitrodioxydiphénylemétbane et de dinitrodi-éthoxydiphénylemétbane, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur/Mein.— (Br. allemand 73946. — 26 février 1893. — 18 avril 1894.)

De même que l'o.-nitrophénol et l'o.-nitrophénétol, les isomères de position para. le p.-nitrophénol et le p.-nitrophénétol se condensent, en milieu sulfurique concentré, avec l'aldéhyde formique, pour donner naissance à des dérivés du diphénylemétbane.

Le dinitrodioxydiphénylemétbane fond à 230° C.

Le dinitrodiéthoxydiphénylemétbane à 217-218° C.

Un second brevet additionnel 73951, étend le procédé du n° 72490 à la préparation des isomères dérivés du m.-nitrophénol et du m.-nitrophénétol. Le premier fond à 110°, le second entre 85 et 90° C.

Procédé de préparation d'un acide anthracènedisulfonique fournissant par oxydation l'acide anthraquinone β-disulfonique, par la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-denis. — (Br. allemand 73961. — 4 juillet 1893. — 18 avril 1894. — Addition au brevet 72226.)

La sulfoconjugaison de l'anthracène dans les conditions décrites dans notre brevet principal 72226, fournit, à côté de l'acide anthracènemonosulfonique, un mélange de plusieurs acides disulfoniques. De ces derniers, deux surtout offrent de l'intérêt :

1° L'acide anthracène γ-disulfonique (*Berichte* 15, p. 1807.)

2° Un nouvel acide anthracènedisulfonique qui, par oxydation, se transforme en acide anthraquinone β-disulfonique.

Ces deux acides peuvent être séparés par l'intermédiaire de leurs sels de baryum. Leur mélange s'obtient en chauffant les liqueurs-mères, d'où l'on a séparé par addition d'acide chlorhydrique l'acide anthracènemonosulfonique, pendant 5 à 6 heures à 200° C ; dans ces conditions, les autres acides sulfoconjugués se détruisent en perdant leur groupe sulfo. On peut les séparer aussi, en envoyant les liqueurs-mères concentrées dans de l'eau salée bouillante.

L'acide dominant est celui qui fournit par oxydation avec le mélange chromique l'acide anthraquinone β-disulfonique. Ce dernier, fondu avec les alcalis, donne l'anthrapurpurine.

Procédé de préparation de dialcoyle p-amido-m-oxydiphénylamine, par Actien gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 74196. — 4 octobre 1893. — 25 avril 1894.)

Par fusion de parties égales de p.-amidodialcoylaniline et de résorcine, à 200-220°, on obtient,

avec un très bon rendement, une di-alcoyle-p-amido-m-oxydiphénylamine. Le second hydroxyle de la résorcine ne prend aucune part à la réaction.

La diméthyle p.-amido-m-oxydiphénylamine obtenue par ce procédé cristallise dans l'alcool en feuillets fusibles à 99° C., aisément solubles dans l'alcool, la benzine, etc., solubles également dans les acides minéraux et les lessives alcalines.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé pour revêtir les métaux d'ornements inaltérables et brillants en aluminium, par G. Meurer, à Dresde. — (Br. allemand, M. 10.544. — 15 février 1894. — 19 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé pour plaquer les objets métalliques d'une couche brillante, lisse, inaltérable et adhérente d'aluminium, consistant à revêtir ces objets d'un vernis au goudron, auquel est incorporé de l'aluminium en poudre, et à les exposer à la chaleur rouge.

Description. — On donne à l'objet à décorer une couche d'un vernis au goudron qu'on laisse sécher, jusqu'à ce qu'elle ait pris une consistance déterminée. On épand sur cette couche de la poudre d'aluminium, et enlève au pinceau l'excès de métal non adhérent. On expose l'objet ainsi préparé à une température de 300-350° dans un moufle. La poudre d'aluminium fond en un enduit lisse, assez adhérent pour résister aux lavages, d'un bel éclat. Sur ce placage d'aluminium on peut peindre des ornements au moyen de couleurs de porcelaine que l'on fixe par une seconde cuisson, et qui résistent au lavage à la brosse.

Soudure pour l'aluminium, par J. N. Richards, à Delaware (Etat du même nom) Etats-Unis. — (Br. anglais 20.208. — novembre 1892. — *Ch.* Ztg).

Cette soudure consiste en un alliage d'aluminium et de zinc contenant une petite proportion d'une substance réductrice. Comme telle, on emploie de préférence le phosphore qu'on ajoute à l'alliage aluminium-zinc sous forme de phosphure d'étain. Les surfaces à souder, convenablement décapées, sont étamées dans cette soudure, puis soudées au fer.

Procédé de réduction des métaux par l'électricité, par T. L. Willson, à Leaksville (Etats-Unis). — (Br. anglais, 21.696. — 28 novembre 1892).

Le procédé est applicable à la préparation de l'aluminium, et de tous métaux peu fusibles. Il consiste à mélanger l'oxyde ou le carbonate du métal à réduire, avec un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures ou de composés organiques riches en carbone et peu volatils, et à fondre la pâte au fourneau électrique.

Pour l'aluminium, par exemple, on incorpore l'alumine, purifiée et séchée, dans du goudron de houille, de manière à former une pâte très épaisse. Celle-ci est séchée et soumise à l'action du courant. Il est avantageux, dans certains cas, d'ajouter au mélange une petite proportion de sel marin ou d'un autre fondant.

Extraction de l'étain des débris de fer blanc, des crasses métallurgiques ou de ses minerais, par G. Wortmann, à Vienne (Autriche) et A. Spitzer, à Buda-Pesth. — (Br. allemand 73.826. — 14 septembre 1893).

Les produits à traiter, rognures de fer-blanc, crasses ou minerais d'étain sont traités par une solution de sulfure de sodium. L'étain se dissout à l'état de sulfostannate et s'isole par électrolyse de ses solutions additionnées d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium.

Procédé pour décorer l'aluminium, par W. Grune, aîné à Berlin. — (Br. allemand 73.583 — 14 octobre 1893).

Le procédé repose sur la propriété de l'aluminium de s'unir à chaud avec le charbon très divisé, pour former des enduits très durables et adhérents. Pour appliquer le charbon sur la surface du métal, le moyen le plus commode consiste à étendre au pinceau sur la face à décorer des solutions alcooliques ou benziniques de composés organiques, comme les graisses, huiles, résines, etc., peu volatils et se détruisant à chaud avec dépôt de charbon très divisé. Les objets ainsi préparés sont cuits au rouge sombre. Ils se trouvent recouverts d'une couche de charbon, intimement liée au métal, dont la nuance varie avec la mixture employée et la température à laquelle la pièce a été soumise. On peut ajouter à la composition carbonée, des sels métalliques qui favorisent la décomposition, et permettent de varier à l'infini la nuance de l'enduit.

PHOTOGRAPHIE

Emploi des glycines dérivées des amidophénols comme révélateurs des images photographiques, par J. Hauff, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. allemand H 11650 — 10 novembre 1891 — 25 janvier 1894.)

Objet du brevet. — 1° Emploi des glycines des amidophénols en dissolution avec un carbonate alcalin, pour développer l'image sur les plaques aux sels haloïdes d'argent.

2° Emploi spécial pour l'objet du § 1 des glycines dérivées des :

Orthoamidophénol ($OH : Az\ H^2 = 1 : 2$)
Para-amidophénol ($OH : Az\ H^2 = 1 : 4$)
M. amido-o- crésol ($CH^3 : OH : Az\ H^2 = 1 : 2 : 3$)
P. amido-m-crésol ($CH^3 : OH : Az\ H^2 = 1 : 3 : 4$)
O. amido-m-crésol ($CH^3 : OH : Az\ H^2 = 1 : 3 : 2$)
id — id — combinaisons 1 : 4 : 3 — 1 : 3 : 6 — 1 : 2 : 5
Amidoxylénols ($CH^3 : CH^3 : OH : Az\ H^2) = 1 : 3 : 2 : 5$
id combinaisons 1 : 4 : 2 : 5 — 1 : 2 : 3 : 6 — 1 : 3 : 5 : 2

Description — Ces glycines s'emploient de la même manière que les nombreux révélateurs amidophénoliques, dihydroxylés, etc., qui ont fait leur apparition en ces dernières années.

Emploi des dérivés de la naphtaline comme révélateurs photographiques. — 2[e] addition au brevet 50265, par AKTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand A. 3625. — 27 septembre 1893. — 26 février 1894.)

Objet du brevet. — Application à la photographie, comme révélateurs, des composés suivants comme substituts de ceux énumérés aux brevets 50265 et 53549.

1° Acide α-amido β-naphtolmonosulfonique (J. f. prakt. Chem. N. F. 44, p. 521);

2° Acide α-amido β-naptoldisulfonique obtenu par l'action de l'acide sulfureux sur le dérivé nitrosé de l'acide β-naphtol β-monsulfonique de Schaeffer.

3° Acide α-amido β-naphtolsulfonique, obtenu par l'action de l'acide sulfureux sur le dérivé nitrosé de l'acide β-naphlol β-monosulfonique F.

4° Acide α-amido-β-naphtol-carbonique-sulfonique, obtenu par l'action de l'acide sulfureux sur le dérivé nitrosé de l'acide β-oxynaphtoïque fondant à 216° C.

Description. — Le mode d'emploi de ces substances comme révélateurs, ne diffère pas du mode d'emploi général des autres acides amidohydroxylés, depuis longtemps en usage pour développer l'image photographique.

Procédé pour empêcher le jaunissement des photographies collées sur carton, par H. W. VOGEL, à Berlin. — (Br. allemand 72617. — 20 novembre 1892.)

Objet du brevet. — Empois à l'iodure d'amidon pour préparer le carton, et y appliquer les photographies.

Description. — Pour empêcher le jaunissement des photographies collées sur carton, et la formation de taches jaunes, on colle la photographie au moyen d'un empois d'iodure d'amidon. On emploie la même colle pour former, par la superposition de feuilles de papier, le carton sur lequel est collée l'épreuve. On prépare l'empois ioduré en agitant une colle ordinaire à l'amidon avec une solution d'iode dans un dissolvant qui ne puisse exercer aucune influence fâcheuse sur la photographie, comme l'alcool, le sulfure de carbone, les iodures, etc.

Procédé pour développer l'image photographique, par R. G. WILLIAMS, à Heywood, près Manchester. — (Br. anglais 17766. — 5 octobre 1892.)

Objet du brevet. — Procédé pour développer l'image photographique, consistant à dissoudre dans le révélateur, une matière colorante acide comme la phénolphtaléïne, l'acide rosolique, ou autres analogues, qui arrêtent les rayons actiniques pendant le développement.

Description. — Avec les plaques très sensibles, on ne peut développer l'image sans craindre d'altérer le cliché par une impression lumineuse accidentelle, que dans la plus profonde obscurité. On obvie à cet inconvénient, en ajoutant au révélateur toujours alcalin une matière colorante comme la phénolphtaléïne, l'acide rosolique, ou d'autres analogues solubles dans les alcalis sans précipité. Les rayons actiniques sont ainsi arrêtés par le bain même.

Procédé pour renforcer et nuancer les épreuves photographiques, par R. G. WILLIAMS, à Heywood, près Manchester. — (Br. anglais 17768. — 5 octobre 1892.)

Objet du brevet. — Emploi de bains de sulfure alcalin, pour renforcer les images des négatifs au gélatino-bromure.

Description. — Au lieu de sels d'or, l'auteur emploie pour le renforcement des images sur plaques au gélatino-bromure, des solutions de sulfures alcalins. Après avoir fixé en hyposulfite additionné d'une trace d'ammoniaque, on place le cliché dans le bain de renforcement (sulfure de sodium, de potassium ou d'ammonium), additionné de même d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'épreuve ait pris une teinte déterminée.

ÉLECTRICITÉ. — ÉLECTROMÉTALLURGIE.

Anodes formées de sels basiques de zinc, par A. HOEFLICH, à Munich. — (Br. allemand H. 13672 7 juillet 1893. — 1[er] février 1894.)

Objet du brevet. — Anodes pour l'électrolyse de sels métalliques formés de chlorure ou de sulfates basiques de zinc, mélangés, le cas échéant, à des substances conductrices.

Description. — On délaie dans une solution de chlorure ou de sulfate de zinc une certaine quantité d'oxyde ZnO, ou d'hydrate d'oxyde de zinc ZnO^2H^2. La bouillie se prend après quelque temps en une masse dure, poreuse, que l'on obtient sous telles formes convenables au moyen de moules. Elle est moyennement conductrice de l'électricité, et peut s'employer comme anode, notamment pour l'électrolyse des sels de zinc. En ajoutant à la pâte des substances conductrices, on augmente la conductibilité du sel basique de zinc.

Utilisation pour l'électrolyse d'anodes formées de plateaux d'accumulateurs, par le docteur A. COEHN, à Berlin.

Objet du brevet. — Electrolyse de sels dont le radical acide fournit de l'oxygène (non du chlore ou un autre élément halogène), en employant comme anodes des plaques d'accumulateurs d'un système quelconque.

Description. — Dans l'électrolyse des sels qui dégagent de l'oxygène au pôle positif, comme les sulfates, par exemple, on emploie avec avantage comme anodes des plaques positives d'accumulateurs. On change celles-ci lorsqu'on observe, par l'abondant dégagement d'oxygène qui se produit à leur surface, qu'elles sont arrivées à leur limite de charge. Comme cathodes, on se sert de préférence de plaques de charbon, ou d'agglomérés inattaquables par l'acide sulfurique.

SUCRE. — AMIDON. — GOMMES.

Procédé de préparation d'hydrate de baryte. — Addition au brevet 60.908, par Hoendorf, Becker et Cie, à Magdebourg. — (Br. allemand, H. 14.247. — 8 janvier 1894. — 19 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'hydrate de baryte, consistant à calciner les résidus de presse avec les boues barytiques du traitement des mélasses ou jus sucrés, en enlevant les gaz au fur et à mesure de leur production du four et à revivifier la baryte.

Description. — On charge environ 100 quintaux de résidus de presse, et 50 quintaux de boues barytiques, préalablement mélangés et formés en pains. On calcine à haute température dans un four revolver, en enlevant le gaz carbonique qui se dégage par le moyen d'une pompe ou d'un aspirateur. Ce gaz sert à de nouvelles saturations. Nous régénerons ainsi 70 °/₀ et plus de la baryte employée au traitement des mélasses ou jus sucrés.

Procédé pour sécher rapidement les mélasses à l'aide des pulpes de diffusion pressées, mais non séchées, par L. Wustenhagen, à Hecklingen près Stassfurt. — (Br. allemand 73.788. — 14 décembre 1892).

Les mélasses, de préférence chaudes, sont pulvérisées sur les pulpes exprimées mais non séchées, qui en absorbent de grandes quantités. Le produit sèche facilement, et forme une excellente nourriture pour le bétail.

POUDRES. — EXPLOSIFS.

Emploi de la trinitrorésorcine comme poudre sans fumée, par J. Hanff, à Feuerbach prè Stuttgart. — (Br. allemand, H. 13.699. — 17 juillet 1893. — 2 avril 1894).

Objet du brevet. — Voir le titre.

Description. — Le point capital de mon invention est la découverte dans la trinitrorésorcine, de propriétés qui la rendent éminemment propre à être employée, sans addition d'aucune autre substance, comme poudre sans fumée.

La vitesse initiale qu'elle communique aux projectiles, la pression des gaz développés, et l'absence de fumée, sont identiques à ceux que l'on obtient avec la poudre actuelle de l'armée (allemande); elle a l'avantage sur celle-ci d'être un individu chimique bien défini et complètement inaltérable.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE.

Emploi des lessives du traitement sulfitique de la cellulose pour le tannage, par Carl Opl, à Ilruschau. — (Br. Allemand O. — 1909. — 18 mai 1893. — 4 janvier 1894).

Objet du brevet.— Emploi pour le tannage des peaux, des solutions de tannates métalliques, obtenues en traitant les lessives provenant de l'action du bisulfite de calcium sur la cellulose, par des solutions de sulfates métalliques.

Description. — Les lessives sulfitiques sont traitées par des quantités équivalentes de sulfate (alun, sulfate d'alumine, de fer, etc.). Il se forme par double décomposition du sulfate de chaux qui se précipite, et des sels solubles des substances tannantes extraites du bois. Il est avantageux, avant de procéder à cette précipitation, d'éliminer le grand excès d'acide sulfureux de la lessive bisulfitique. On y arrive par plusieurs moyens: par un traitement à l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et ébullition de la liqueur, etc.

Les liqueurs ainsi obtenues peuvent être employées telles quelles pour le tannage des peaux, ou être réduites à consistance d'extrait, et conservées pour le même usage.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS.

Procédé de préparation de scories Thomas riches en acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque, par Ed. Bartz, à Sarguemines.— (Br. allemand, B. 15.726. — 12 février 1894. — 2 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de scories de déphosphorisation riches en acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque, consistant à incorporer dans la scorie encore fondue des phosphorites riches, et après solidification, à réduire le tout en poudre fine.

Description. — L'action réciproque de la scorie fondue et des phosphorites riches, fait passer une grande partie de l'acide phosphorique à l'état de phosphate soluble dans le citrate, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucun acide. Le mélange finement moulu, après refroidissement, est prêt pour l'usage.

Procédé de préparation d'un engrais contenant l'acide phosphorique à l'état de phosphate soluble dans le citrate, par le Dr O. Pieper, à Hambourg. — (Br. allemand, P. 6608. — 13 décembre 1893. — 19 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de phosphates riches en parties assimilables, solubles dans le citrate ammoniacal, consistant à traiter les phosphates d'alumine ou de fer, par une bouillie chaude de chaux éteinte dans une lessive alcaline contenant deux équivalents de soude ou de potasse, pour un équivalent d'acide phosphorique à solubiliser.

Description. — On éteint la chaux dans une lessive à 5-10 °/₀ de potasse ou de soude caustique, et l'on délaie dans cette bouillie encore chaude le phosphate de fer ou d'alumine finement moulu. On malaxe de manière à former une masse bien homogène. Il se produit une réaction, accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible, donnant naissance transitoirement à du phosphate alcalin qui, en présence de la chaux, forme aussitôt du phosphate de chaux bibasique, soluble dans le citrate d'ammoniaque.

La bouillie étendue sur une aire est séchée, additionnée éventuellement de nitrate et employée comme engrais.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de carbonate et silicate alcalin, par Reich, rep. par Coppin. — (Br. 233075. — 22 septembre 1893. — 27 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un hydrofluosilicate alcalin par de la silice à température élevée. Deux molécules de silice réagissent, et il se forme 2 molécules de fluorure de silicium, qui est retransformé en acide hydrofluosilicique. Le silicate alcalin est décomposé par l'acide carbonique. On peut remplacer l'acide hydrofluosilicique par l'acide hydrofluoborique, la silice par de l'alumine, il se fait une cryolithe et un aluminate alcalin.

Perfectionnements aux appareils servant à la fabrication des composés ou couleurs métalliques, et à la production de couleurs ou composés de plomb et de zinc, et de combinaisons de ces derniers à l'aide de ces appareils.— (Br. 233084. — 27 septembre 1893. — 22 décembre 1893.)

Perfectionnements dans l'obtention de l'ammoniaque, du chlore, et de l'acide chlorhydrique, au moyen du chlorure d'ammonium, par Ludwig Mond, rep. par Delom. — (Br. 233102. — 28 septembre 1893. — 26 décembre 1893).

Objet du brevet. — Perfectionnements au brevet n° 174670 du 10 mars 1886, consistant à enlever par un lavage, le chlorure d'ammonium entraîné par le courant gazeux, ce chlorure pouvant obstruer les conduites de sortie du gaz. Le bain de lavage est constitué par un lait de chaux chauffé. Le gaz, après avoir traversé ce bain, est traité par de l'eau chaude, ou par une solution saturée de chlorure d'ammonium, qui retient le gaz ammoniac entraîné.

Perfectionnements à la fabrication des cyanures et composés cyanogènes, par Gilmour, chimiste, 144, Ailkenhead Road, à Glascow (Ecosse). —(Br. 233175. — 2 octobre 1893. — 28 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Fabrication par le procédé ordinaire, de cyanure de potassium, au moyen de l'azote de l'air, puis décomposition du cyanure par l'acide carbonique.

Procédé de traitement de la soude restant comme résidu de fabrication de la pulpe de bois, par Longville, industriels, à New-York, rep. par Assi et Genès. — (Br. 233194. — 3 octobre 1893. — 28 décembre 1893.)

Procédé de traitement de minéraux et de produits d'art sulfurés, par Bemelmans, ingénieur, à Bruxelles.—(Br. 233288. —6 octobre 1893. — 3 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre d'abord les minéraux et produits sulfurés, à un grillage dans la vapeur de soufre, pour éliminer l'arsenic, l'antimoine et le phosphore. Puis, on fait subir un grillage à température élevée. Il se dégage de l'acide sulfureux. Les gaz qui prennent naissance, rencontrent à une température élevée du minerai cru en poussière ou en grains, et si ce dernier est pyriteux, il y a formation de soufre; s'il est carbonisé, il y a aussi dépôt de soufre. Il y a en même temps production d'anhydride sulfurique, provenant de la décomposition du sulfate de fer, quand on a affaire à un minerai de fer que nous prendrons pour exemple.

Description. — Le minerai de fer, est soumis à un grillage dans un four, type Hansenclever. L'acide sulfureux qui se dégage, est réduit par du charbon incandescent et de la vapeur d'eau. Il se produit de l'hydrogène sulfuré, qui doit être mélangé avec un excès d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau. Le gaz est purifié. Pour cela, on le refroidit, et on le dessèche par passage sur du chlorure de calcium, puis on le mélange avec de l'acide sulfureux desséché en passant sur du coke contenant de l'acide sulfurique. On fait le mélange dans la proportion de 1 vol. d'acide sulfurique, pour 2 vol. d'hydrogène sulfuré. Le soufre obtenu est reçu dans un bain de chlorure de calcium chauffé à 110°, qui le maintient en fusion.

Procédé de décomposition des haloïdes alcalins par l'oxyde de carbone, par Von Hardmuth, industriel, et Benze, chimiste, à Vienne (Autriche), rep. par Casalonga. — (Br. 233267. 7 octobre 1893. — 3 janvier 1894). *Voir brevet allemand* 1894, *p.* 34.

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer les haloïdes alcalins au moyen de l'oxyde de carbone; procédé au carbonyle. Il suffit pour cela de faire usage, soit d'une matière auxiliaire ajoutée à l'haloïde alcalin, et qui se décompose en même temps que ce dernier à la température d'incandescence de sorte qu'il se forme un résidu retenant l'alcali à l'état de combinaison, soit d'acide carbonique engendré dans le four, et qui se combine à l'alcali. Comme matière auxiliaire, on peut avoir recours à un oxyde métallique se déshydratant difficilement sous l'action de la chaleur, comme l'alumine hydratée chauffée au rouge plus ou moins clair. Il se forme dans le cas de l'alumine un aluminate, soit par exemple :

$$2NaCl + Al^2O^3H^2O + CO = Al^2O^3Na^2 + COCl^2 + 2H$$

ou bien

$$(NaCl)^2 + CaOH^2O + CO = Ca\,(NaO)^2 + COCl^2 + 2H$$

Procédé de concentration de l'acide sulfurique dans des vases en plomb, par Wolters, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 233269. — 7 octobre 1893. — 3 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de concentration de l'acide sulfurique dans des vases en plomb par l'emploi du sulfate de plomb.

Description. — On mélange du sulfate de plomb à de l'acide sulfurique, de manière à l'y maintenir en suspension. Cette addition empêche l'attaque du plomb par l'acide. Lorsque ce dernier se refroidit, la partie de sulfate plombique dissoute se reprécipite presque en totalité.

Perfectionnements dans l'électrolyse des chlorures, iodures, bromures, azotates, et autres sels, et dans les appareils destinés à cette électrolyse, par HARGRAEVES et BIRD, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 233292. — 9 octobre 1893. — 3 janvier 1894).

Procédé d'enrobage des alcalis à l'éclat solide, par la SOCIÉTÉ VACHÉ, LOCOGE ET CIE, rep. par Chassevent. — (Br. 233085 — 27 septembre 1893 — 22 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'enrobage des alcalis à l'éclat solide, au moyen de la paraffine, consistant à tremper l'alcali en morceaux, en cylindres ou en pastilles, dans de la paraffine fondue. Pour utiliser l'alcali, on n'a plus qu'à traiter par l'eau chaude, qui enlève la paraffine et dissout l'alcali.

Fabrication industrielle de l'éthylène, par PELLEGRINI, rep. par Bonnet. — (Br. 233367 — 12 octobre 1893 — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de l'éthylène, par distillation sèche des huiles grasses et des résidus de leur fabrication, non traités par le sulfure de carbone.

Description. — Pour cela, on oxyde les huiles par l'oxygène produit par décomposition du permanganate de potasse à 450° par la vapeur d'eau. Les gaz qui résultent de cette oxydation sont lavés *dans une solution* de carbonate de soude, qui absorbe l'acide carbonique, puis l'éthylène est reçu dans l'acide sulfurique. La combinaison sulfoconjuguée est décomposée à une température de 160°, sous une pression de 8 atmosphères.

Appareil pour la décomposition électrolytique des solutions salines, par KELLNER, rep. par Chassevent. — (Br. 233483 — 17 octobre 1893 — 10 janvier 1894.)

Procédés pour la préparation des corps dits *anytols*, par la SOCIÉTÉ ICHTYOL GESELLSCHAFT HERMANNI ET CIE, rep. par Blétry — (Br. 233662 — 26 octobre 1893 — 18 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever aux dérivés sulfoconjugués des huiles ou résines minérales, etc., par l'alcool, certaines parties constitutives. Cet extrait alcoolique a pour effet de permettre la dissolution dans l'eau du résidu qui n'a pas été dissous dans l'alcool. Ce produit alcoolique est « l'*anytine* » ; son mélange avec les phénols constitue les *anytols*. Ainsi, un mélange à parties égales de crésol et d'anytine provenant d'une huile minérale, riche en soufre, se dissout parfaitement, quelle que soit sa dilution dans l'eau.

Nouvelle gomme dite tragasol, par la SOCIÉTÉ THE GUM TRAGASOL SUPPLY CY à Liverpool (Angleterre), rep. par Dumas. — (Br. 233664 — 26 octobre 1893 — 18 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une nouvelle gomme appelée gomme « *Tragasol* » destinée à l'encollage où à la lubréfaction des fils à tisser, donnant au tissu le fini ou lustre, et pouvant aussi remplacer les autres gommes ou colles dans l'impression et la teinture en couleur.

Description. — Pour fabriquer cette gomme, on prend les amandes ou fèves du Caroubier. Ces amandes sont fendues en deux, et privées de leur germe par criblage et extraction. Les amandes doivent être séparées de toutes les matières étrangères. Cet enlèvement devrait se faire sans employer d'eau, quand il y a possibilité.

A 100 kilos de fèves ou amandes, on ajoute 625 kil. d'eau bouillante à 100°. On laisse tremper pendant 5 ou 6 heures, certaines fèves exigeant plus de temps que les autres ; la masse est alors remuée, et on y ajoute 125 kil. d'eau bouillante. Le tout est laissé en repos pendant 5 à 6 heures ; la température doit être maintenue pendant ce temps-là à 37°, ou à une température plus élevée. Si la masse n'est pas parfaitement homogène, elle doit être de nouveau mélangée légèrement dans le récipient, à l'aide d'agitateurs, et on la laisse macérer jusqu'à ce qu'elle ait l'aspect d'une masse homogène. On la mélange alors rapidement avec des agitateurs puissants, et on l'introduit dans des hydro-extracteurs, la gomme traverse la toile métallique, en se séparant des amandes. On peut employer la gomme ainsi préparée, ou l'évaporer à sec. Si on désire conserver longtemps la gomme, on peut laisser macérer les amandes pendant 6 à 7 jours dans l'eau à 35-37°, de manière à ce que la matière de l'épiderme soit extraite ; cette matière sert elle-même d'agent conservateur. On peut encore, si on n'emploie la gomme que pour des usages industriels, lui ajouter à l'état liquide 2,50 à 5 °/₀ de chlorure de zinc à 90° ou 100° Twaddle.

Procédé pour la fabrication d'homologues de la pyrazine, par la SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN-BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 233691 — 28 octobre 1893 — 18 janvier 1894). *Voir brevets étrangers 1894, p. 8 et 52.*

Objet du brevet. — En chauffant un mélange de glycérine et de chlorure d'ammonium, Hard (Comptes rendus — 92 — (1881) pages 460 et 795) a obtenu une base qu'il considérait comme une hydro-picoline (C^6H^9AzO), et plus tard il lui attribuait la formule $C^6H^{10}Az^2$, et l'a nommée glycoline. En distillant de la glycérine et du sulfate ou du phosphate d'ammonium, Storck a obtenu des bases de la série pyridique, et aussi des homologues de la pyrazine, qu'on peut séparer au moyen de leurs sels mercuriques (Storck, *Journ. für prakt. Chemie*, 43 — page 156 — *Bericht*, XXIV-4105 — *Dennstedt-Berichte* — XXV-259). Stœhr a particulièrement isolé et étudié une base qu'il a nommée diméthylhydrazine $C^4H^2(CH^3)^2Az^2$). Si on chauffe la glycérine avec du bromure d'ammonium et un corps cédant facilement son ammoniaque, tel que les carbonates, etc., ou autres sels d'ammonium avec les différents phosphates d'ammoniaque, ou les phosphates doubles d'ammonium et de sodium, on n'obtient que des homologues de la pyrazine, tels que la diméthylpyrazine (2-5) et une diméthyléthylpyrazine.

Description. — EXEMPLE. On distille 300 parties de glycérine avec 100 à 120 parties de bromure d'ammonium, et 30 à 50 parties de carbonate d'ammonium, ou 500 p. de glycérine avec 125 p. de bromure d'ammonium, et 42 parties de phosphate d'ammonium. On acidule le produit de la distillation, et on chasse par de la vapeur d'eau les produits non basiques qui auraient pu se former, et on traite par un alcali ; on obtient ainsi un mélange de pyrazines.

1°) La diméthylpyrazine bouillant à 155° (corrigé) identique à la diméthylhydrazine de Stœhr. Sa constitution est :

```
              CH
             /
      CH—C
     //    \\
  Az         Az
     \\    /
      C — C
      |   |
     CH³  H
```

Elle donne par oxydation un acide $C^4H^2Az^2 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix} \right.$ ensuite un acide pyrazinedicarbonique $C\,H^2Az^2 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$.

2°) La diméthylpyrazine est liquide, bouillant à 178° (corrigé) miscible à l'eau en toutes proportions. Elle donne par oxydation un acide diméthylpyrazinecarbonique, qui chauffé à 180°-200°, avec de l'acide acétique glacial, reproduit la diméthylpyrazine. Sa constitution est :

```
              CH³
             /
      CH—C
     //    \\
  Az         Az
     \\    /
      C    C
      |    |
     CH³  C²H⁵
```

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES

Procédé de fabrication d'un acide amidonaphtoldisulfonique et production de matières colorantes dérivées de cet acide, par AKTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par Chassevent. — (Br. 232755 — 11 septembre 1893 — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un acide amidonaphtoldisulfonique (OH-AzH^2 2 :7) par l'action d'ammoniaque sous pression, sur l'acide dioxynaphtalinedisulfonique (OH : OH. 2 : 7) et de dérivés azoïques.

Description. — Pour préparer l'acide dioxynaphtalinedisulfonique (2 : 7) on chauffe au bain-marie pendant 6 à 7 heures, 1 partie de dioxynaphtaline avec 4 parties d'acide sulfurique concentré à 66° Bé. On fait alors couler la masse dans 4 parties d'eau glacée, et on ajoute 3 p. de sel marin. Le sel sodique acide se sépare.

Pour obtenir le dérivé amidé, on chauffe 25 kilogs d'acide dioxynaphtalinedisulfonique pendant 14 heures à 180-220° avec 75 kilogs d'ammoniaque à 28 °/₀. On chasse l'ammoniaque en excès, et on précipite par l'acide chlorhydrique. On diazote 11 kilogs de cet acide en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, en y faisant couler 7 kilogs de nitrite de soude. On ajoute le diazo jaune à une solution alcaline de 14 kil. 4 de β-naphtol. On précipite par le sel marin la matière rouge obtenue. On peut employer les tétrazo des para-diamines.

Préparation de nouvelles matières colorantes disazoïques nitrées noires, par SANDOZ, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232791. — 13 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de nouveaux colorants disazoïques nitrés, teignant la laine directement en nuances noires, par la copulation des nitroanilines, nitrotoluidines, nitroxylidines et leurs produits de substitution diazotés avec l'α-naphtylamine, les acides mono et disulfonique de l'α ou du β-naphtol, amidonaphtols, dioxynaphtalines, etc.

Description. — 15 kilogs de nitroparatoluidine fusible à 114° sont mélangés avec de l'eau, de manière à faire une pâte homogène, puis on ajoute 25 kilogs d'acide chlorhydrique à 30 °/₀. On étend le tout de 500 litres d'eau, et l'on introduit peu à peu une solution de 7 kilogs de nitrite de soude. Après dissolution du dérivé nitro-azoïque, on sépare par filtration quelques impuretés, et on ajoute 18 kilogs de chlorhydrate d'α-naphtylamine. La nitrotoluidine azo-α-naphtylamine se sépare immédiatement, sous la forme d'un précipité volumineux. Après 24 heures de repos, on additionne de 12 kilogs d'acide chlorhydrique et une dissolution de 7 kilogs de nitrite de soude, puis on ajoute le dérivé dizazoïque obtenu dans une solution de 36 kilogs d'acide β-naphtoldisulfonique R. La matière colorante se sépare immédiatement, sous forme de flocons noirs. On laisse déposer 24 heures, puis on chauffe à 80°, on filtre et l'on sèche. La matière colorante ainsi obtenue forme une poudre foncée, se dissolvant dans l'eau en violet, et teignant la laine en bain acide en noir violacé.

Production de matières colorantes tirant sur mordants métalliques au moyen de la dinitro-anthraquinone. — Cert. d'add. au brevet pris le 5 octobre 1892, par la SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 224740. — 11 septembre 1893. — 12 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes tirant sur mordants métalliques, consistant à chauffer la dinitro-anthraquinone (1 : 5) ses isomères et leurs sulfoconjugués, avec de l'acide sulfurique concentré et de l'acide borique.

Description. — 10 kilogs de dinitro-anthraquinone (1 : 5), 15 kilogs d'acide borique cristallisé, 300 kilogs (?) d'acide sulfurique à 66° B. étant chauffés dans une marmite émaillée à 220°, il se passe une réaction assez vive. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, et on verse dans environ 4,000 litres d'eau, et on chauffe au bouillon, puis on recueille la matière colorante qui se sépare sur un filtre. Elle se compose en grande partie d'oxyanthraquinone, d'hexacyanine, de plus ou moins de matières colorantes azotées, et teint les mordants de chrome en noir bleu. En remplaçant par de l'acide plus ou moins fort, par exemple de l'acide à 60° ou de l'acide monohydraté ou légèrement fumant, on obtient des colorants teignant en nuances plus rouges ou plus verdâtres.

Production de l'acide phénylglyco-ortho-carboxylique et conversion de celui-ci en indigo artificiel. — Cert. d'add. au brevet pris le 15 juillet 1890, par la SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par Blétry. — (Br. 206982. — 15 septembre 1893. — 14 décembre 1893.)

Procédé de préparation d'acides sulfaniliques alkylés et de matières colorantes dérivées de la série du triphényl et diphenylnaphtylméthane, par la SOCIÉTÉ BAYER et Cie, rep. par Dobler. — Cert. d'add. au brevet pris le 27 octobre 1891. — (Br. 217020. — 19 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Production de matières colorantes nouvelles dérivées de nouvelles bases diamidées symétriques, par DURAND HUGUENIN, rep. par Armengaud jeune. — Cert. d'add. au brevet pris le 17 avril 1893. — (Br. 229422. — 20 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Objet du brevet. — 1° Fabrication d'une matière colorante bleue, en combinant deux molécules d'acide naphtolmonosulfonique (1 : 5) avec une molécule du dérivé tétrazoïque de la base diamidée asymétrique, obtenue par condensation de l'aldéhyde formique avec la dianisidine et l'aniline ;

2° Matières colorantes bleues et violettes obtenues en combinant deux molécules d'acide naphtol-monosulfonique (1 : 4) avec une molécule du dérivé tétrazoïque de la base diamidée asymétrique obtenue en condensant de l'aldéhyde formique avec la méta ou para-phénylènediamine, et la dianisidine ou la tolidine ;

3° Matière colorante rouge obtenue en combinant deux molécules d'acide naphtionique avec une molécule du dérivé tétrazoïque de la base diamidée asymétrique, résultant de la condensation de l'aldéhyde formique avec la tolidine et la métaphénylènediamine.

Cert. d'add. au même brevet. — (Br. 229422. — 31 octobre 1893. — 23 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes tétrazoïques rouges et bleues, par la combinaison de deux molécules d'acide naphtionique avec l'acide α-naphtol α-sulfonique et avec une molécule du dérivé tétrazoïque d'une des bases resultant de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ortho-amidophénol, la tolidine ou la dianisidine.

Procédé de préparation de matières colorantes de la classe des oxazines, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 233234. — 5 octobre 1893. — 3 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en présence d'un dissolvant ou d'un diluant, comme l'alcool ou l'acide acétique, etc., les dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires ou tertiaires, avec l'acétylamide β-naphtol, jusqu'à ce que la formation du colorant soit terminée ; ce qui se reconnait à la disparition du dérivé nitrosé.

Description. — EXEMPLE : 20 parties d'acéto-α^1-amido-β_2-naphtol, 37 p. de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, 300 d'alcool ou d'acide acétique glacial, sont chauffés ensemble à 40 ou 60°. Dès que le dérivé nitrosé a disparu, on verse la masse dans l'eau, et on précipite la matière colorante par le sel marin. Le produit ainsi obtenu teint le coton mordancé au tannin en nuances bleues. Eliminant le groupe acétyle en chauffant avec des alcalis, on obtient un colorant analogue à celui obtenu par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'α-naphtylamine. Les amidonaphtols acétylés s'obtiennent en chauffant les amidonaphtols β avec l'acide acétique glacial ou l'anhydride acétique.

Procédé de production de matières colorantes bleues-violettes, par la SOCIÉTÉ DAHL et Cie », rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233265. — 6 octobre 1893. — 3 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes, par l'action des acides sulfonés de dérivés dinaphtylés provenant du β-naphtol et de la métanaphtylènediamine avec les nitrosoalkamines et les toluidines, ainsi qu'avec les amido-azoïques de ces dérivés. Ce sont des colorants bleus tirant sur le violet, et teignant la laine en bain acide. Parmi les acides sulfonés de la di-β-naphtylmétaphénylènediamine, l'acide disulfoné a particulièrement beaucoup de valeur. Il est produit en mélangeant la dinaphtylmétaphénylènediamine avec 4 fois son poids d'acide sulfurique à 66°, et en chauffant ce mélange à 80 ou 100°, jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve dans l'eau. L'acide sulfonique est transformé en sel de chaux, qui peut être directement employé.

Description. — *Production de la matière colorante bleue avec de la diméthylaniline.* — On dissout dans 500 litres d'eau 56 kil. 4 (1 mol.) de sel de sodium de l'acide di β-naphtylmétaphénylènediamine disulfonique. On refroidit cette dissolution à 5 ou 10°, on l'acidifie par 30 kilogs d'acide acétique à 30 °/₀, et on la mélange lentement avec 28 kilogs de chlorure de nitrosodiméthylaniline dilué dans de l'eau, ou une quantité correspondante de la base de celui-ci. La réaction s'arrête après une agitation, se continuant encore pendant 24 heures à la température ordinaire. La solution se colore peu à peu en bleu. Quand toute la nitrosodiméthylaniline a disparu, on neutralise avec de la soude, et on complète la séparation par du sel marin. Le produit teint la laine en bleu en bain acide.

2° *Matière colorante dérivée du diméthylamidoazobenzolsulfo.* — On dissout 49 kilogr. (1 mol. 1/2) du sel de sodium de l'acide diméthylamidoazobenzolfulfonique et 56 kilogr. 4 (1 mol.) du sel de soude de l'acide di-β-naphtylmétaphénylènediaminedisulfonique dans environ 600 litres d'eau ; puis on traite par 30 litres d'acide acétique à 30 °/₀, et on chauffe à 90°-95° dans une chaudière à agitateur. Après 4 heures de chauffe, la réaction est terminée. La solution colorée est neutralisée avec de la soude, et la matière colorante séparée par le sel marin. Le produit ressemble par ses réactions chimiques, à celle obtenue avec la nitrosodiméthylaniline.

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques nouvelles, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 233609. — 24 octobre 1892. — 16 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques primaires, par l'action de 1 molécule d'acide α_1-α_4-amidonaphtol α-sulfonique, provenant de la fusion ménagée de

l'acide α-naphtylènedisulfonique S avec les alcalis, sur 2 molécules d'un même diazo, ou sur une molécule d'un diazo et une molécule d'un autre diazo; les diazo employés étant dérivés des amines, amidophénols, amidonaphtols, etc., etc.

Description. — On laisse couler une solution de chlorhydrate d'α-diazonaphtaline, obtenue de la façon habituelle, avec 28 kilogr. 6 d'α-naphtylamine et 14 kilogr. de nitrite de sodium, dans une dissolution aqueuse de 24 kilogr. d'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol α_2-sulfonique et environ 120 kilogr. de soude Solvay. On laisse bien refroidir et reposer pendant 24 heures, en maintenant la température froide avec de la glace, puis on chauffe au bouillon, et on recueille le colorant, qui est difficilement soluble sur un filtre. Elle teint la laine en bain acide en nuances noir bleuâtre très intenses. On peut employer deux diazo différents.

Préparation de matières colorantes basiques et de leurs sulfoconjugués, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — Cert. d'add. au brevet pris le 8 juin 1893. — (Br. 230692. — 18 octobre 1893. — 15 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant : 1° à employer de nouveaux dérivés de la métaphénylènediamine, des acides sulfoniques alkylés ou non, que l'on chauffe avec des amines aromatipues primaires ou leurs sels. —.2° A remplacer des amidoazoïques, par des azoïques ne contenant pas de groupe basique comme l'azobenzol, l'azo-oxybenzol, l'hydrazobenzol, etc., et sulfonation des dérivés insolubles ou peu solubles obtenus, pour leur transformation en corps solubles.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue tirant sur mordants, par la Société Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengand jeune. — (Br. 232906. — 19 septembre 1893. — 15 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière colorante bleue tirant sur mordants, consistant à chauffer le produit obtenu de l'acide dinitroanthrachrysonedisulfonique, par réduction au moyen des agents réducteurs usuels comme le zinc, le fer, etc., avec des carbonates alcalins ou des alcalis fixes, ou des terres alcalines. La matière colorante se sépare, si l'on fait bouillir assez longtemps, sous forme d'une poudre rouge cristalline. Pour la séparer en totalité, on neutralise par un excès d'acide, et on précipite à chaud par le chlorure de sodium.

Procédé de production de paraphénétol et para-anisolcarbamide, par Berlinerblau, rep. par Chassevent. — Cert. d'add. au brevet pris le 13 août 1891. — (Br. 215502. — 3 juillet 1893. — 10 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant : 1° à faire agir l'un sur l'autre la gaz phosgène et la paraphénetidine, et ensuite à faire agir l'ammoniaque sur le produit intermédiaire qui se forme, en produisant secondairement du chlorhydrate de paraphénétidine;

2° Application d'une molécule de phosgène pour 3 molécules de paraphénétidine, ou pour l'action de l'ammoniaque la substitution du paraphénétolisocyanate obtenu par toute méthode convenable, ou produit résultant de l'action d'une molécule de phosgène sur 3 molécules de paraphénétidine.

3° Substitution au phosgène et à l'ammoniaque, des produits amidés obtenus, en faisant réagir l'un sur l'autre la paraphénétidine et le chlorure de carboxyle, l'urée sous forme d'acétylurée, les éthers éthyliques, méthyliques de l'acide carbamique, ou encore à faire réagir l'un sur l'autre le carbonate ou le carbamate d'ammoniaque, et les éthers méthylique, éthylique ou phénylique de l'acide paraphénétolcarbamique.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS

Impression en un ou plusieurs tons sur tissu Jersey uni, foulé, chiné et peluché, par Grollier-Aguillon, Cours de la Liberté, 54 (Lyon). — (25 septembre 1893. — 2 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'impression des tissus Jersey, consistant dans les opérations suivantes :

1° Étirage du tissu, impression au rouleau, gravé en creux, d'un mélange de gomme et de couleur d'alizarine; la couleur variera suivant la nuance à obtenir et son intensité.

2° Fixage de la couleur par un séjour pendant 3 heures et demie dans une cuve contenant de la vapeur à 2 atmosphères de pression ;

3° Lavage du tissu pour enlever la gomme, rinçage, séchage au tambour et apprêt.

Procédé de transformation ou d'animalisation des tissus ou fils de coton, par de Zebrowski, rep. par Baron. — (Br. 233044. — 25 septembre 1893. — 2 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé d'animalisation des tissus ou fils de coton, par leur immersion dans une lessive caustique, après les avoir traités par un acide.

Description. — On prépare une solution de soude caustique et de chaux hydratée, celle-ci en proportions variables de 1 à 3, selon la quantité de sodium contenue dans la lessive de soude caustique. On donne à cette solution une densité de 30° Bé en la maintenant à 22°-24°. Ensuite, on passe le tissu dans ce bain, jusqu'à ce qu'il soit transparent, et on traite ensuite par une solution acide dont la durée d'immersion est en rapport avec celle du bain alcalin.

Procédé pour la teinture des laines avec des acides sulfonés de matières colorantes d'alizarine, par la Société Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 223925. — 19 septembre 1893. — 18 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Application du procédé de teinture du brevet principal pour les acides sulfoniques des matières colorantes à l'anthroquinone hydroxylée, à un degré plus élevé et libre d'azote ou en contenant, aux laines en vrac, en fils ou draps, etc.

Description. — EXEMPLE I : *Jaune sur 100 kilogr. de drap.* — Une cuve munie d'une manivelle est ainsi préparée : 21 kilogr. d'anthrachrysone sulfonate de sodium, 10 kilogr. de sulfate de soude, 4 d'acide sulfurique à 66° B, sont mélangés. La marchandise nettoyée est introduite à la température de 80°, que l'on porte à l'ébullition pendant une heure, puis on additionne de 10 kilog. d'alun, et la couleur se développe en faisant bouillir encore pendant une heure.

EXEMPLE II. — *Bleu marine sur 20 kilogr. de cachemire.* — Le bain est préparé avec 200 grammes de matière colorante, obtenue par reduction de l'acide dinitroanthrachrysone disulfonique, 2 kilogr. de sulfate de soude, 800 grammes d'acide sulfurique à 66° Bé. Le cachemire bien moui le est introduit à la température d'ébullition et bouilli pendant une heure, puis on additionne 1 kilogr. de fluorure de chrome (la masse est rouge carmin avant l'addition du fluorure). Il se développe une couleur bleue, en faisant bouillir pendant une heure et demie.

Exemple III.— Noir sur 50 kilos de fil à tricoter.— Une cuve est préparée avec 2 kilos de la matière colorante soluble dans l'eau, obtenue de la manière décrite dans le brevet d'invention allemand n° 6526, depuis tombé dans le domaine public, par l'action de l'acide sulfurique fumant à 40 0/0 d'acide sulfurique sur du dinitroanthroquinone, 5 kilog. de sulfate de soude, 2 kilog. d'acide sulfurique. Le fil est introduit à 80°, en maniant bien la température, on l'élève au point d'ebullition, et on fait bouillir pendant une heure. Puis le fil est rabattu, on ajoute 1.500 de bichromate de potasse, et la laque chromée se forme en faisant bouillir pendant une heure.

Procédé de préparation d'un mordant métallique sur fibre. — Cert. d'add. au brevet d'addition, pris le 13 juin 1893, par AMEND, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 230811. — 27 septembre 1893. — 28 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un mordant métallique sur fibre, consistant à traiter d'abord la fibre par une solution d'acide chromique libre, en presence d'un acide non oxydant, puis à traiter cette fibre ainsi préparée par une solution contenant un ou plusieurs agents réducteurs métalliques ou non métalliques, protosulfate de fer, sulfite, bisulfite, etc.

FILATURE. — TEXTILES

Préparation des tissus, fils ou papiers destinés à recevoir de la dentelle ou broderie en toutes matières et mises à jour, par ROCHE, rep. par Lépinette et Rabilloud à Lyon. — (Br. 231725 — 25 juillet 1893 — 30 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les tissus ou fils de coton ou autres matières végétales,ou les papiers qui doivent être détruits après avoir reçu une broderie, ou après avoir été tissés avec d'autres fils, en les trempant dans un premier bain de sulfate d'alumine ou autres similaires, puis, après séchage, dans un second bain formé de paraffine dissoute dans la benzine, ou autres essences minérales ou végétales, la destruction de ces tissus, fils ou papier ayant lieu après tissage par l'action de la chaleur.

Description. — Les bains sont ainsi composés :

1er bain	Sulfate d'alumine.................	10 kil.
	Eau................................	100 —

2e bain. — Solution suffisamment concentrée de paraffine dans la benzine.

Après avoir plongé les tissus ou papiers, ou fils, dans ces différents bains, ils sont étuvés ou apprêtés, pour recevoir la broderie ou être tissés. Enfin, on détruit le tissu ou le papier portant la broderie,de manière à ne laisser que cette dernière ou la dentelle, on porte dans une étuve chauffée à 80°-125°, ou sur des rouleaux chauffés, puis on brosse.

Composition perfectionnée pour prévenir la fibre végétale, par GAYLE, rep. par Mœsenthal. — (Br. 230107. — 16 mai 1893. — 23 août 1893.)

Objet du brevet. — Mélange fait de parties égales d'huile de coton et d'ocre ordinaire, auquel on ajoute 1/16e environ de résine.

Procédé de conditionnement des fibres textiles, par SAULMANN, rep. par Chassevent. — (Br. 230412. — 27 mai 1893. — 6 septembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de conditionnement des fibres textiles, caractérisé par ce fait que de l'air desséché, chauffé et entraîné par un dispositif d'aspiration, est conduit avec un mouvement accéléré à travers un ou plusieurs récipients renfermant les fibres textiles à traiter, et entourés à l'extérieur d'une source de chaleur.

Procédé de fabrication de la soie artificielle — Cert. d'add. au brevet pris le 30 juin 1893, par de CHARDONNET, rep. par Armengaud jeune, 30 septembre 1893. — 28 décembre 1893).

Objet du brevet. — Perfectionnement au brevet principal, consistant à nitrer la cellulose, puis à égoutter la pyroxyline sans la sécher, et à la dissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther, tout en lui conservant 25 ou 30 0/0 d'eau, pour obtenir un collodion, que l'on filtre et file ensuite, seul ou avec des matières capables d'augmenter sa fluidité.

Description. — Si on prend du coton sortant des cardes ou batteuses, sans autre préparation, on le traite de la façon suivante : Dans un mélange de 15 litres d'acide sulfurique de D = 1,835, et de 9 litres d'acide nitrique de D = 1,30, on plonge la cellulose à une température de 28 à 30°, on laisse la réaction s'opérer pendant 12 à 24 heures. On exprime ensuite; le produit acide provenant de l'égouttage est utilisé dans la proportion de 85 0/0, pour 15 litres de bain nouveau, pour d'autres nitrations. Ce dernier est formé de 3 vol. d'acide nitrique à 1,48 et 4 vol. d'acide sulfurique monohydraté. Le pyroxyle égoutté et pressé est ensuite lavé à grande eau pendant 8 à 12 heures dans des piles à laver la pâte à papier. On le blanchit par addition d'un peu de chlorure de chaux auquel on

ajoute un excès d'acide nitrique ou chlorhydrique. Quand la pyroxyline est bien lavée, on l'essore, de manière à ce qu'elle ne contienne plus que 25 à 30 0/0 d'eau. On obtient ainsi un hydrate beaucoup plus soluble que la pyroxyline séchée. On pourrait encore essorer et exprimer la pyroxyline à deux reprises, méthodiquement avec de l'alcool et de l'éther hydratés. Dans le premier cas, on obtient une pyroxyline deshydratée, et dans le second une pyroxyline hydratée plus soluble. On soumet ensuite cette pyroxyline humide, c'est-à-dire à 25 ou 30 0/0 d'eau, dans de grands malaxeurs ou tonneaux tournants, à l'action d'un melange d'alcool et d'éther. Pour 28 à 30 kilog. de pyroxyline hydratée, on emploie 40 litres d'alcool et 60 litres d'éther. La dissolution est rapide, et l'on obtient un collodion limpide. Ce collodion passe ensuite dans une série de 2 ou 3 filtres, dans lesquels il est filtré sous pression, soit sous une pression d'air, soit sous une pression produite par un piston hydraulique, à travers des couches de coton cardé. Le produit est alors prêt à être employé. On peut le filer également bien, si on fait déboucher dans l'eau le fil sortant de la filière, ou si on supprime l'intervention de l'eau. Pour donner de la fluidité au collodion, on peut lui ajouter, outre les produits indiqués au brevet principal, les sulfoconjugués et les produits d'oxydation de l'alcooli

Nouveau procédé de dénitration des pyroxyles. — Cert. d'add. au brevet pris le 9 ma. 1892, par de Chardonnet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 221488. — 2 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un sulfure de calcium, par réduction du sulfate de chaux par le charbon et la chaleur.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Produit alimentaire dit « café au lait instantané », par Lebret, à Crévecœur (Calvados). — (Br. 232451. — 26 août 1893. — 28 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit alimentaire constitué par un mélange de lait concentré, de sucre et de café.

Description. — On concentre le lait dans le vide à 60°, en y ajoutant 12 0/0 de sucre et une liqueur de café obtenue par déplacement et distillation. Pour fixer l'arome du café, la moitié de la liqueur provenant du déplacement est distillée sur le sucre, et ajoutée vers la fin de l'opération dans l'appareil à évaporation ; de plus, il est ajouté à la totalité du produit 2 0/0 de sucre transformé en caramel. La concentration dans le vide est continuée jusqu'à consistance sirupeuse. On renferme le produit dans des boîtes hermétiquement fermées.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 232451. — 26 août 1893. — 28 novembre 1893).

Objet du brevet. — Perfectionnement au brevet principal, consistant à ajouter du cacao privé d'une partie de son beurre, au lait traité comme il est dit dans le brevet proprement dit.

Procédé d'enrichissement de la valeur nutritive des aliments, par C. F. Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — Cert. d'add. au brevet pris le 5 janvier 1893. — (Br. 226929. — 22 août 1893. — 27 novembre 1893). Voir le brevet allemand, 1894, p. 20.

Agent de conservation et procédé employé à sa préparation, par Eckenberg et Monten, rep. par Coppin. — (Br. 232746. — 11 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un agent de conservation, consistant dans la préparation de l'acide lactique et de l'acide acétique, par fermentation du petit lait en présence de bactéries pures.

Description. — Du petit lait obtenu à la manière ordinaire, contenant de la métalbumine (?) est mêlé de 5 à 10 0/0 de craie pure lavée, très fine ; bouilli et refroidi à environ 40° ou 50° et mélangé de bactéries pures lactiques et acétiques. Le mélange est ensuite versé dans des ballons de verre bien stérilisés, contenant environ 70 litres. Ces ballons sont maintenus à une température de 40 à 45° C. pendant 8 à 10 jours, en ayant soin d'agiter et de maintenir les ballons bouchés avec du coton, pour empêcher l'introduction de bactéries étrangères. Après que la fermentation est complète, on mêle le produit à du tannin, et on fait bouillir, lorsque l'albuminate (?) et le phosphate sont précipités en flocons, qui entraînent les bactéries. Puis on précipite la chaux par l'acide oxalique ou sulfurique. On obtient ainsi un melange acide qui est employé comme agent de conservation.

Procédé de conservation de matières alimentaires, par Wendling, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 233096. — 28 septembre 1893. — 22 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à assurer la conservation des substances alimentaires, en les revêtant d'un enduit à base d'amidon ou de gélatine, ou autres substances analogues contenant de l'acide formique, et solidifié à la température ordinaire, puis à recouvrir cette première couche d'une seconde couche de graisse.

SUCRE

Nouveau procédé de défécation et d'épuration du jus de betteraves, par Metivier frères, à Bruxelles, et Van Hœsendonck, directeur de sucrerie à Bruxelles, rep. par Chassevent. — (Br. 232240. — 18 août 1893. — 22 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les jus sucrés au sortir de diffuseurs à 60°, avec une solution aqueuse de chlorure de baryum, à partir de 14 à 15° Bé, et dans les proportions d'environ 2 litres de solution barytique pour 100 litres de jus à traiter, qui a pour effet de coaguler les matieres impures, ensuite, en mélangeant au jus une quantité convenable de sulfate de baryte préci-

pité additionnée de chaux éteinte, qui a pour effet de déterminer la précipitation complète des matières coagulables, dès lors faciles à séparer en envoyant le tout aux filtres-presses.

Le chlorure de baryum peut être fabriqué dans le cas présent avec de la pierre bleue provenant des carrières de Soignes, d'Encaussines, de Liège (Belgique).

Système d'épuration des jus sucrés, procédé analytique, par WAKERMÉ, rue des Belles-Feuilles 19, Paris. — (Br. 232782. — 13 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de défécation, consistant à traiter les jus sucrés par un sel manganique ou ferrique (sulfate), puis à précipiter ensuite par des alcalino-terreux.

Description. — Au sortir de l'appareil extracteur, le jus de betterave reçoit une solution concentrée et titrée de sulfate ferrique, dans la proportion de 2 à 3 millièmes. Suivant la richesse en sucre et la pureté du liquide, la réaction s'opère rapidement. Il se forme un dépôt abondant qui précipite aisément. Quand le liquide est clarifié, on filtre et on précipite l'acide sulfurique par l'hydrate de baryte pulvérulent ou en solution concentrée, ou à l'état de sucrates.

Procédé de décoloration et de clarification des jus de sucre et solutions sucrées de toute nature, par CARL STEFFEN et LOUIS DRÜCKER, à Vienne (Autriche), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232905. — 19 septembre 1893. — 15 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé au moyen duquel on obtient des solutions de sucre incolores et aussi pures que possible, fournissant des masses cuites qui jouissent des mêmes propriétés. Ce procédé consiste essentiellement dans le traitement par l'acide sulfureux, des jus obtenus dans la fabrication du sucre de canne ou de betteraves, par la défécation suivant la méthode ordinaire, jus carbonatés éventuellement et débarrassés des écumes de défécation et de carbonatation.

Description. — Les jus déféqués et décarbonatés sont d'abord refroidis au dessous de 60°, de préférence entre 30° et 40° ou au dessous. On les soumet alors à l'action de l'acide sulfureux en quantité suffisante pour que, dans la mesure du possible, les matières colorantes et les autres impuretés formant des combinaisons sulfitiques restent en solution dans le jus qui donne une réaction acide marquée. Dans cet état, et en observant les limites de température sus-indiquées, le jus est filtré avec une quantité proportionnellement réduite de noir animal, pour le séparer des combinaisons sulfitiques formées avec les matières colorantes et autres impuretés ; après quoi, le jus ainsi filtré est débarrassé de l'acide à état libre, en le traitant par une quantité convenable de chaux, de baryte, ou de strontiane, de terres argileuses, etc., qui précipitent l'acide sous forme insoluble. Le jus séparé du précipité, décoloré et clarifié, doit rester faiblement alcalin. Ce procédé peut s'appliquer aux jus moyennement concentrés et de toute concentration, comme aussi aux sirops provenant des masses cuites. On peut répéter l'application du procédé à des solutions de sucres déjà partiellement décolorés et clarifiés par le même procédé, et cette répétition peut avoir lieu dans les mêmes phases de la fabrication ou dans des phases ultérieures, en vue d'obtenir un plus haut degré de décoloration, et de clarification.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 232905.— 28 octobre 1893.— 23 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à précipiter une partie des matières colorantes combinées à l'acide sulfureux, en même temps que l'excès d'acide, par la chaux, la baryte ou la strontiane etc., puis après, on filtre sur du noir. L'acide sulfureux varie en quantité suivant la qualité de la betterave ou de la canne ; la teneur en acide doit être de 0,1 à 0,3 exprimés en acide sulfureux sur les jus refroidis à la température indiquée, puis on sature par une base alcalino-terreuse.

BOISSONS

Perfectionnements se rapportant aux procédés de brassage, par ZIMMER, rep. par Brandon — (Br. 232742. — 11 septembre 1893. — 11 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de brassage consistant à réduire le malt en farine, avant de subir un travail). Par cette opération, on obtient des sous-produits que l'on utilise (pellicules, cotylédons, etc).

Les sous-produits provenant de la réduction en farine du malt, sont remués dans de l'eau et chauffés à la température de saccharification. On conserve la masse pâteuse à cette température pendant un temps suffisamment long, et le moût riche en diastase ainsi obtenu, est employé comme eau de saccharification pour le produit principal.

Description. — Ls brassage a lieu de la façon suivante : On chauffe la masse lentement par application indirecte de la vapeur, ou en la faisant cuire suivant le besoin, jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de saccharification. Dès que l'on interrompt le chauffage ou la cuisson, les corps albumineux se séparent de ce moût, après quoi, l'on peut décanter le moût à l'état clarifié dans une chaudière de houblonnage. Si le moût n'était pas parfaitement clarifié, ce qui pourrait être une conséquence de la nature de la farine de malt employée, on pourrait le clarifier en le soumettant à des appareils centrifuges, au lieu d'avoir recours à une simple décantation. Les produits albumineux qui se sont séparés par suite de la cuisson, sont soumis à un lavage avec du moût original, puis après avoir passé dans un appareil centrifuge, ils sont également conduits dans ladite chaudière, dans laquelle on houblonne le moût à la manière ordinaire. Le houblon cuit reste dans la chaudière. On refroidit le moût jusqu'à environ 50° dans un appareil refroidisseur spécial. A cette température, on fait alors passer le moût par un appareil centrifuge dans lequel il se débarrasse des substances qui le rendent trouble, et on le sature d'oxygène nécessaire à la fermentation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de production des alcalis carbonatés ou bicarbonatés, par F.-H. Gossage et J. Williamson, à Widness, Lancashire. — (Br. anglais 22523. — 8 décembre 1892.)

Dans un four à reverbère, on charge du sulfate de sodium avec des charrées (résidus) de soude, et du charbon ou des substances hydrocarbonées. Le sulfure de sodium produit est lessivé, et la solution, concentrée jusqu'à un degré donné, est traitée à chaud par un courant de gaz carbonique. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se produit un dépôt de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Après filtration, on continue à saturer d'acide carbonique, jusqu'à séparation de la plus grande partie de la soude à l'état de bicarbonate.

Ce sel est recueilli, essoré et calciné, tandis que les eaux-mères servent à reprendre de nouvelles portions de sulfure brut.

Dans un second brevet n° 23616 du 22 décembre, les auteurs étendent leur procédé à la décomposition des lessives de sulfure de sodium mélangé de sulfhydrate, obtenues par l'extraction à froid du sulfure brut, au moyen des eaux-mères bicarbonatées. Ils décrivent les appareils employés pour cette extraction et pour le traitement méthodique des lessives par le gaz carbonique, ainsi que pour l'utilisation de l'hydrogène sulfuré déplacé, que l'on traite soit pour le soufre, soit pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Procédé de préparation de litharge ou de minium, par W. S. Kilpatrick, à Glascow. — (Br. anglais 23548. — 21 décembre 1892.)

Le procédé a pour objet la préparation d'oxyde de plomb ou de minium pour la cristallerie, les produits obtenus pouvant contenir une certaine proportion d'impuretés qui ne les déprécient pas pour la fabrication des cristaux. Il repose sur la transformation directe en oxyde des minerais de plomb sulfuré, galène, ou des crasses métallurgiques, du sulfate de plomb, etc. A cet effet, le minerai, finement pulvérisé, est grillé dans un four à réverbère ; il se transforme en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb. Ce mélange est moulu et additionné de carbonate de zinc ou de magnésium, ou d'un alcali, ou d'une terre alcaline carbonatée. On le recuit dans un creuset, ou sur la sole d'un four, et l'on obtient ainsi une masse contenant tout le plomb à l'état d'oxyde mélangé de sulfate de zinc, de magnésium, ou du sulfate de l'alcali, ou de la terre alcaline employée. Le produit est moulu, finement broyé avec de l'eau, lavé, lévigé et séché. On peut transformer la litharge ainsi obtenue en minium, ou l'employer telle quelle à la préparation des frites pour cristal.

Procédé de préparation d'acide acétique, par E. Rotondi, à Turin, et M. Michela, à Florence. — (Br. anglais 22817. — 12 décembre 1892.)

Les acétates bruts provenant de la saturation du vinaigre de bois par un alcali ou une terre alcaline, sont distillés avec du bisulfate de sodium. Lorsque la distillation se ralentit, on envoie dans l'alambic un courant de vapeur d'eau, ou bien l'on y fait arriver les petites eaux d'une précédente opération.

Il est avantageux d'opérer sous pression réduite. Dans ce cas, il faut intercaler entre le condenseur réfrigérant et la pompe à vide, un récipient garni d'un sel alcalin ou d'une base, pour retenir les vapeurs d'acide acétique.

La solution aqueuse restée dans l'alambic abandonne au refroidissement des cristaux de sulfate neutre de sodium.

MÉTALLURGIE — MÉTAUX

Procédé d'affinage des fers, fontes et aciers, par E.-H. Saniter, à Wigan-Lancashire. — (Br. anglais 23534. — 21 décembre 1892.)

Ce brevet décrit quelques modifications aux procédés du même auteur analysés dans le *Moniteur Scientifique* 1893, p. 127 et 291 des brevets. Il vise l'affinage des fers, fontes et aciers par un mélange de fluorure et de chlorure de calcium additionné de chaux.

Si le métal fondu est fortement chauffé, on peut se passer de chlorure de calcium, et opérer avec le mélange de fluorure et de chaux. Cette dernière peut d'ailleurs être remplacée en partie par de la craie ou du calcaire commun. Au lieu de chlorure de calcium, on peut employer le chlorure de sodium, potassium, magnésium, baryum, fer, manganèse, ou du borax.

L'affinage se fait dans un cubilot, un four Ponsard, ou tout autre modèle de fourneau.

Procédé de cémentation d'un seul côté des plaques de blindage au moyen de poussier de charbon, par L. Grambow, à Rixdorf, près Berlin. — (Br. allemand 74242. — 16 novembre 1892).

Deux des plaques dont il s'agit d'aciérer la surface jusqu'à une certaine profondeur seulement, de manière à offrir le maximum de résistance à la pénétration des projectiles, en même temps que la masse du métal conserve une malléabilité suffisante pour résister à l'éclatement sous le choc, sont rapprochées de manière à placer en regard les faces à durcir, et à laisser entre elles un espace suffisant.

L'intervalle est rempli de poussier de charbon, mélangé ou non de substances facilitant la cémentation, et les bords sont réunis par une maçonnerie en matériaux réfractaires. Le système des

deux plaques ainsi préparées est chauffé dans un four spécial, et lorsqu'on juge la carburation suffisante, on enlève les plaques pour les tremper dans de l'eau ou de l'huile.

Voir également le brevet français du même auteur, brevets de 1893, p. 281 — et le brevet allemand 72547.

Procédé pour revêtir les objets en aluminium d'une couche d'un autre métal comme l'étain, le plomb, le zinc ou un alliage de ces métaux, par L. Oliven, à Berlin. — (Br. anglais 23476. — 21 décembre 1892.)

Les objets en aluminium sont plongés dans un bain du métal ou de l'alliage fondu, immédiatement extraits, et frictionnés avec une brosse métallique ou un autre outil analogue. On recommence l'opération jusqu'à ce que la couche ait contracté avec l'aluminium une adhérence parfaite et pris l'épaisseur voulue.

Un second brevet du même auteur 23477 du 22 décembre, décrit le même procédé comme préparation des surfaces d'aluminium à souder, soit entre elles, soit à d'autres métaux.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGES MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation d'éther β-phénétidinecrotonique-éthylique, par J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand R. 8520. — 25 janvier 1894. — 16 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'éther β-phénétidinecrotonique-ethylique, par condensation de molécules égales d'éther acétylacetique et de p.-phénétidine.

Description. — L'éther β-phénétidinecrotonique a pour formule :

$$CH^3C\,(AzH.C^6H^4.O.C^2H^5) : CH.CO^2.C^2H^5.$$

Il se produit par condensation de molécules égales d'éther acétylacétique et de paraphénétidine. On mélange les deux corps en proportions moléculaires, et abandonne à la température ordinaire. Bientôt le mélange se trouble ; de l'eau se sépare, et la liqueur se prend en une masse cristalline. Le produit de la réaction est plus ou moins coloré en jaune ; on le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool, et par décoloration au noir animal.

Procédé de préparation d'un dérivé diacétylé du diamidophénétol, par Max C. Traub et G. Pertsch, à Bâle. — (Br. allemand T 3988. — 1er juillet 1893. — 4 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un dérivé diacétylé — utilisable comme médicament — du diamidophénétol ($AzH^2 : AzH^2 : OC^2H^5 = 4 : 2 : 1$), consistant à faire agir sur le diamidophénétol l'acide acétique cristallisable, l'anhydride acétique, ou le chlorure d'acétyle, ou à faire agir sur le chlorhydrate de diamidophénétol l'acide acétique cristallisable ou l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium anhydre. Le produit de la réaction est débarrassé d'acide acétique par un courant de vapeur d'eau, et cristallisé dans l'alcool bouillant.

Description. — Dans une marmite émaillée, reliée à un réfrigérant à reflux, on charge :

Chlorhydrate de diamidophénétol....................	4 kil. 500
Acétate de sodium desséché....................	3 — 500
Anhydride acétique....................	4 — »

Dans ces conditions, l'acétylation s'effectue d'elle-même, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Si l'on remplace dans la préparation ci-dessus l'anhydride acétique par l'acide cristallisable (6 kil.), il convient, au contraire, de chauffer pour déterminer la réaction.

Le produit est traité par la vapeur d'eau, lavé à l'eau, et recristallisé dans l'alcool bouillant. Il est en cristaux grenus, blancs, fondant à 193° C., peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude.

Procédé pour débarrasser la poudre de viande séchée de son odeur, et pour la gonfler, par le Dr Johann Frenzel, à Friedrichshagen, près Berlin. — (Br. allemand F. 7216. — 8 décembre 1893. — 7 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour débarrasser de toute mauvaise odeur la poudre de viande desséchée, et pour la gonfler, consistant à faire bouillir la poudre de viande avec un alcali (ou un acide), étendu jusqu'à ce qu'elle ait pris l'apparence mucilagineuse, à neutraliser ensuite au moyen d'un acide (ou d'un alcali) et à ajouter une certaine proportion de sel.

Description. — La poudre de viande américaine, qu'on trouve dans le commerce, a une odeur désagréable, qui en proscrit l'usage aux personnes délicates. On commence par éliminer les sels, la graisse et autres impuretés qu'elle contient, par ébullition dans l'eau seule. Durant cette opération, la fibre se ramollit. On sépare ce premier bouillon, et reprend la pulpe par une grande quantité d'eau légèrement acidulée — (ou alcalinisée; mais, dans ce cas il faut opérer avec des liqueurs très étendues, et ne pas continuer l'ébullition trop longtemps, sinon il se formerait beaucoup d'albuminate alcalin). On emploie, par exemple, de l'acide chlorhydrique à 5-8 %. On porte au bouillon durant une heure à une heure et demie, jusqu'à ce que la masse soit fortement gonflée, et ait pris l'apparence d'un mucilage. On neutralise alors, par exemple, avec du sel de soude. Après avoir décanté l'eau, on ajoute la quantité voulue de sels (sel marin, phosphate de sodium, chlorure de potassium), d'après la recette du professeur Kemmerich. Cette préparation n'a aucun goût, aucune odeur désagréable.

Procédé de préparation d'amidoguayacol au moyen de la nitracéto-o-anisidine, par Chemische Fabrik auf Aktien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand C. 4704. — 10 août 1893. — 12 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'amidoguayacol et de ses sels, consistant à saponifier la nitracéto-o-anisidine, par ébullition avec une lessive alcaline, et à réduire le nitroguayacol ainsi obtenu par l'acide chlorhydrique et l'étain, ou par tout autre agent réducteur approprié.

Description. — Dans une marmite à double fond reliée à un réfrigérant à reflux, on fait bouillir pendant 10 à 12 heures :

Nitracéto-o-anisidine	40 kilogrammes.
Lessive de soude caustique à 7 °/₀	400 —

Lorsqu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, la réaction est achevée. On sépare une petite quantité de produit non saponifié et quelques impuretés, soit en extrayant la liqueur alcaline à l'éther, soit en déplaçant le sel sodique du nitroguayacol en ajoutant un excès de lessive de soude concentrée. De la solution aqueuse du sel sodique on déplace le nitroguayacol par un acide, et après avoir séparé le produit cristallisé, on extrait à l'éther les liqueurs encore chargées d'une quantité notable de nitroguayacol.

Pour réduire le nitroguayacol, on porte alternativement dans 410 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré et froid :

Nitroguayacol	46 kilogrammes
Etain	115 —

Vers la fin de la réaction, on chauffe à 70-80° C. Par ce refroidissement, le chloruré double stannique de l'amidoguayacol se sépare en cristaux, qu'on lave et qu'on traite suivant les procédés connus (par H^2S) pour isoler l'amidoguayacol.

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION.

Procédé de préparation de couleurs bleues de nature acide au moyen de nitroso-dialcoyle-m-amidophénols, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. Addition aux brevets n. 45.268 et 71.147. — (Br. allemand 74519. — 14 février 1893. — 9 mai 1894).

En remplaçant dans la préparation des couleurs bleues décrites dans notre brevet n° 71.417, les acides α-naphtylaminesulfoniques indiqués au dit brevet, par les acides α_1-α_2-naphylaminesulfonique ou α_1-α_3-napthylaminesulfonique, on obtient également des couleurs bleues pour laine. Si, au lieu de combiner à ces acides le nitroso-méta-di-éthylamido-phénol, on emploie le dérivé diméthylé correspondant, les matières colorantes formées sont de nuances plus rougeâtres.

Procédé de préparation de dérivés β-nitrés des oxy-antraquinones, par FARBENFABRIKEN, BAYER ET Cᵉ, à Elberfeld. — (Brev. allemand 74562. — 31 janvier 1893. — 9 mai 1894).

En nitrant en solution sulfurique l'éther borique de l'alizarine, on obtient par une réaction nette et quantitative la β-nitro-alizarine. L'éther alizarine-borique s'obtient d'ailleurs en ajoutant de l'acide borique à une solution d'alizarine dans l'acide sulfurique concentré.

Dans cette solution maintenue à basse température, on fait arriver par petites portions un peu plus que la quantité théorique d'acide nitrique monohydraté. Après avoir abandonné le produit à lui-même pendant un temps assez long, on le verse dans l'eau. Le précipité lavé est dissous dans une lessive de soude caustique, que l'on traite à l'ébullition par l'acide chlorhydrique ou sulfurique. La β-nitroalizarine se sépare dans ces conditions à l'état pur, son ether borique ayant été saponifié déjà partiellement par l'addition d'eau à sa solution sulfurique, et en totalité par l'ébullition avec la soude caustique.

On obtient de la même manière les combinaisons β-nitrées connues de la flavopurpurine et du bordeaux d'alizarine.

Procédé de préparation de dérivés α-nitrés des oxyanthraquinones, par FARBWERKE, MEISTER LUCIUS, à Hœchst-sur-Mein. — (Brev. allemand 74598. — 31 janvier 1893. — 20 mai 1894).

De même que les éthers acétique et nitrique de l'alizarine et des autres matières colorantes antraquinoniques, nitrés en solution sulfurique, les éthers arséniques des oxyanthraquinones fournissent également des dérivés α-nitrés.

Les éthers arséniques s'obtiennent d'après le procédé décrit dans le brevet n° 69,933, en ajoutant de l'acide arsénique à la solution de l'oxy-anthraquinone dans l'acide sulfurique concentré.

Exemple. — On dissout l'alizarine dans l'acide sulfurique concentré, on ajoute la quantité d'acide arsénique nécessaire pour l'éthérification, puis l'acide nitrique, l'acide nitrosulfurique, le salpêtre ou tout autre nitrate ou agent de nitration, en proportion moléculaire (en léger excès). On étend d'eau, on saponifie l'éther arsénique nitré par ébullition avec de l'eau, ou mieux avec une lessive alcaline.

Le brevet décrit les propriétés des α-nitrodérivés de l'alizarine, de la flavopurpurine, de l'anthrapurpurine et du bordeaux d'alizarine.

Procédé de préparation de couleurs bleues basiques au moyen des nitroso-dialcoyle-méta-amidophénols, et des métadiamines aromatiques. — (Br. allemand 74.690. — 16 novembre 1890. — 20 mai 1894).

Les nitroso-dialcoyle-méta-amidophénols ne s'unissent pas, ou se combinent très incomplètement avec les monamines aromatiques. Avec les métadiamines, au contraire, la combinaison est facile et complète, et engendre des couleurs de la série des oxazines. On la réalise en chauffant les constituants en proportions convenables, dans un milieu comme l'alcool, l'acide acétique cristallisable, ou d'autres analogues.

Les couleurs ainsi obtenues ont un caractère basique très marqué, et les solutions de leurs sels précipitent mal, ou seulement en partie par la soude ou l'acétate de sodium. Leurs chlorhydrates ou leurs chlorures doubles zinciques sont bien solubles dans l'eau. Ces deux propriétés différencient les nouvelles matières colorantes du type « bleu du Nil » obtenu par l'union du nitrosodiéthylamidophénol et de l'α-naphtylamine. (Brevet 45,268).

Une table qui accompagne la description indique sommairement les propriétés caractéristiques de 23 matières colorantes obtenues d'après le présent brevet.

Procédé de préparation du m-diamidodibenzimidazol, par Alfred GALLINEK, à Berlin. — (Br. allemand 74.058. — 4 février 1892. — 20 mai 1894).

En réduisant au moyen des agents hydrogénants ordinaires les produits de substitution tétranitrés des oxalylamines, on obtient des diamidodérivés des dibenzimidazols, dont la formule se déduit du type :

$$AzH^2 - C^6H^3\left\langle\begin{matrix}Az\\AzH\end{matrix}\right\rangle C - C\left\langle\begin{matrix}Az\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^6H^3.\ AzH^2$$

Ces composés, traités par l'acide nitreux, donnent des tétrazodérivés qui, combinés aux phénols, amines, acides phénolsulfoniques, phénolcarboniques, amidosulfoniques ou amidocarboniques, engendrent des matières colorantes substantives dont plusieurs offrent un intérêt pratique.

On traite par exemple :

Tetranitro-oxanilide........	4 parties
par Etain.........	14 —
Acide chlorhydrique à 25 °/o....................	50 —

La base est isolée au moyen de son sulfate.

Les sels fournissent des solutions colorées en jaune. L'addition d'un alcali en déplace la base, dont les solutions alcooliques offrent une fluorescence verte.

Procédé de préparation d'acide sulfoconjugué de l'α_1-α_2-acétonaphtylènediamine, par LÉOPOLD CASSELLA ET Cie, à Francfort sur-Mein. — (Br. allemand 74177. — 21 mai 1893. — 23 mai 1894).

En nitrant et réduisant les dérivés acétylés de l'acide α_1-β_3, ou de l'acide α_1-β_4-naphtylaminesulfonique, on obtient des dérivés de l'α_1-α_2-naptylènediamine. Les acides naphtylènediaminesulfoniques fournissent des couleurs disazoïques analogues aux couleurs dites disazoïques secondaires ayant le groupe de l'acide de Clève dans la position centrale ; en effet, comme celles-ci, les couleurs dérivées des acides α_1-α_2-naphtylène-diaminesulfoniques contiennent le groupement atomique

$$C^{10}H^5\left\{\begin{matrix}(\alpha_1)\ Az = Az -\\(\alpha_2)\ Az = Az -\\(\beta_3)\ SO^3H\end{matrix}\right.$$

Les acides nitro-acétonaphtylaminesulfoniques donnent, par saponification avec les alcalis, des colorants qui teignent la laine en nuances jaunes verdâtres. Par les réducteurs acides, notamment le fer et l'acide acétique, ces dérivés nitro-acétylés se réduisent nettement, sans se saponifier.

Les acides acétylenaphtylènediaminesulfoniques sont d'ailleurs capables de s'unir aux dérivés diazoïques et tétrazoïques, pour former une série de colorants, différents de ceux qu'on obtient en diazotant ces acides et les combinant aux amines, phénols, etc.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques au moyen de l'acide amidonaphtol-disulfonique H. — (Br. allemand 74593. — 28 décembre 1890. — 23 mai 1894.)

L'acide amidonaphtoldisulfonique H dérivé de l'acide diamido-α-naphtalinedisulfonique s'unit de la même manière que l'acide γ-amidonaphtolsulfonique avec les dérivés tétrazoïques,pour engendrer des matières colorantes substantives. Celles-ci sont remarquables par la pureté de leurs nuances et par leur solubilité dans l'eau,plus grande que celle des couleurs correspondantes de l'acide γ-amidonaphtolsulfonique.

Les colorants obtenus sont d'ailleurs différents, suivant que la combinaison avec le tétrazodérivé a lieu en milieu acide ou alcalin. Leurs nuances varient suivant les constituants, du violet rouge au noir bleuté.

Couleurs azoïques substantives dérivées du dioxydiphénylemethane, par L. DURAND HUGUENIN et Cie, à Huningue (Alsace). — (Br. allemand 74629. — 8 octobre 1892. — 23 mai 1894.)

En condensant l'aldéhyde formique avec le phénol, en présence de l'acide chlorhydrique, on obtient facilement le dioxydiphénylemethane.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\end{matrix}\right.$$

Ce composé, employé comme constituant de couleurs disazoïques mixtes, permet des combinaisons variées, dont quelques-unes jouissent de propriétés tinctoriales intéressantes.

On le combine notamment aux produits intermédiaires provenant de l'union d'une molécule du tétrazodérivé de la benzidine, tolidine ou dianisidine, avec l'acide naphtionique ou sulfanilique.

Les nuances obtenues varient du jaune au bordeaux rouge. Les colorants sont bien solubles dans l'eau. On peut encore fixer dans le reste dioxydiphénylemethane d'autres groupes azoïques.

Procédé de préparation de bases par condensation de tolidine ou de dianisidine avec l'o-amidophénol, au moyen de l'aldéhyde formique, par L. DURAND, HUGUENIN ET Cie, à Huningue (Alsace). — (Br. allemand 74642. — 31 octobre 1893. — 24 mai 1894. — Addition aux brevets 66737 et 74386.)

Si l'on remplace, dans le procédé de préparation de bases condensées décrit dans nos brevets 72431 et 74386, les diamines indiquées audit brevet par les amidophénols, on obtient des produits de condensation de même type. Avec la tolidine et l'o-amidophénol, par exemple, on obtient un alcaloïde non symétrique dont le caractère basique est peu marqué, au point que ses sels se décomposent déjà au contact de l'eau. Les solutions de la nouvelle base ont une fluorescence verte très accentuée. Cette base est peu soluble dans l'alcool ; elle est difficile à purifier, et se présente sous forme de masse brune amorphe.

Tétrazotée, elle fournit avec les constituants habituels (amines, phénols, acides dérivés, etc.) des couleurs teignant le coton mordancé.

Procédé de préparation de l'acide α-naphtolsulfonique S décrit dans le brevet n° 40571, par Farbwerke Meister Lucius, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand, 74.644. — 12 juillet 1892. — 23 mai 1894).

En diazotant l'acide α-naphtylaminesulfonique S, et faisant bouillir avec de l'eau le diazodérivé obtenu, on arrive, non à l'acide α-naphtolsulfonique, mais bien à l'anhydride interne correspondant, à une naphtolsultone Nous avons reconnu qu'on peut transformer directement l'acide α-naphtylaminesulfonique en acide α-naphtolsulfonique S, par l'action de l'eau sous pression.

On chauffe pendant 5 à 8 heures en autoclave, à 180-220° C.

Acide α-naphtylaminesulfonique S..	1 partie
Eau..	4 —

Après refroidissement, on déplace par le chlorure de sodium le sel sodique de l'acide α-naphtolsulfonique S.

Couleurs azoïques benzylées, par Farbenfabriken Bayer et C^{ie}, à Elberfeld. — (Br. allemand 74.699. — 5 mai 1893. — 23 mai 1894).

Les couleurs amido-azoïques de la forme générale :

$$AzH^2 - R - Az = Az - R'$$

traitées en solution alcaline par le chlorure de benzyle, se transforment en matières colorantes benzylées par substitution, partiellement dans le groupe amido, partiellement dans le groupe sulfo.

Les couleurs benzylées se distinguent des couleurs initiales par leur nuance plus bleutée; ainsi, les bleus violets passent au bleu pur, les violets rouges au violet bleuté.

Les amido-azoïques s'obtiennent par les méthodes connues,au moyen de diazodérivés amido-acétylés ou nitrés, saponification ou réduction, etc.

Procédé de préparation d'acides α-naphtoldisulfoniques au moyen d'acides α-chloronaphtalinedisulfoniques par K. Oehler, à Offenbach-sur-Mein. — (Br. allemand, 74.744 — 22 janvier 1893. — 23 mai 1894.)

Les acides disulfoconjugués de l'α-chloronaphtaline se transforment par ébullition avec des lessives caustiques concentrées,en sels d'acides α-naphtoldisulfoniques. Le procédé a été appliqué jusqu'ici :

1 °/ à l'acide α-chloronaphtalinedisulfonique, obtenu en attaquant l'α-chloronaphtaline par l'acide sulfurique fumant à 20 °/₀ d'anhydride.

2 °/ à l'isomère obtenu en sulfoconjuguant à basse température l'acide α_1-chloronaphtaline α_2-sulfonique.

3 °/ à l'isomère obtenu en traitant l'α-chloronaphtaline par l'acide sulfurique à 66° B^{é} à une température de 180 à 190° C.

Les acides naphtoldisulfoniques ainsi préparés sont employés à la fabrication de couleurs azoïques, du jaune de naphtol S., etc.

Procédé de préparation de β-dinaphtylemétaphénylènediamine, par Dahl et C^{ie}, à Barmen. — (Br. allemand D 74.782. — 22 septembre 1892. — 23 mai 1894.)

En chauffant la métaphénylènediamine ou ses sels (chlorhydrates) avec un excès de β-naphtol, à 260° environ, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau ou d'acide chlorhydrique, il se forme la dinaphtylemétaphénylènediamine.

Ce corps fond à 191° ; il est à peu près insoluble à froid dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique cristallisable, la ligroïne, le chloroforme. A chaud, ces solvants en dissolvent une petite quantité. Il est au contraire très soluble dans l'aniline et dans l'acétone, d'où il cristallise par refroidissement en belles aiguilles. Traité par l'acide sulfurique concentré ou fumant, il se transforme en acides sulfoconjugués.

Nous avons reconnu que le composé décrit par Ruhemann (*Berichte*, XIV p. 2654) sous le nom de dinaphtylemétaphénylènediamine, qui fond à 126°, n'est, en réalité, que le dérivé mononaphtylé. La mononaphtylephénylènediamine est en général plus soluble dans les véhicules neutres ou les réactifs, notamment dans l'acide chlorhydrique, où la dinaphtylemétaphénylènediamine est tout à fait insoluble, aussi bien à chaud qu'à froid .

Procédé de préparation de l'α-naphtol au moyen de l'α-naphtylamine, par Farbwerke Meister Lucius, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand 74.879 — 12 juillet 1892. — 30 mai 1894.)

Chauffés à 200° environ, en autoclaves, avec de l'eau, les sels de l' α-naphtylamine se transforment avec perte d'ammoniaque, en α-naphtol. L'α-naphtol ainsi obtenu se distingue par sa grande pureté.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Procédé de préparation d'une poudre sans fumée à base de nitrocellulose, par Ch. Ed, Munroe, à New-Port (Rhode-Island), Etats-Unis. — (Br. allemand M. 9475.— 10 janvier 1893. — 19 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une poudre pour armes de guerre, sans fumée, à base de nitrocellulose, consistant à malaxer le coton nitrique, au besoin débarrassé par des solvants des produits nitrés inférieurs, avec de la nitrobenzine,et à traiter ce mélange par l'eau ou la vapeur d'eau chaude, jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une masse dure analogue à l'ivoire.

Description. — On mélange 1 kilogramme de cellulose nitrée sèche avec 750 grammes de nitrobenzine. Le liquide est absorbé, de telle sorte que le produit ne se distingue que par son odeur du

coton-poudre pulvérisé sec. La poudre est comprimée dans la corbeille d'une presse à vis,et laissée dans cet état pendant 12 heures à la température ordinaire; on la travaille ensuite entre les cylindres d'un mélangeur qui la réduit en feuilles; on doit veiller à ce que la température des cylindres ne dépasse pas 20° C., en les refroidissant par un courant d'eau froide circulant à l'intérieur. Avec les feuilles, on prépare des bandes, des rouleaux, des granules, etc., au moyen de machines appropriées. Dans cet état, la matière est ensuite traitée par un liquide chaud ou par de la vapeur. On emploie de préférence l'eau chaude. Elle prend par ce traitement l'apparence d'une substance dure, analogue à l'os ou à l'ivoire, dense, à surface polie, complètement inaltérable dans l'eau.

Procédé de préparation de poudres pour armes de jet ou pour mines, par le Dr P. Seidler, à Berlin. — (Br. allemand S. 7556. — 11 octobre 1893. — 30 avril 1894.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de poudres de guerre ou de mine par le mélange de nitrates avec les sels des différents acides naphtalinesulfoniques ;

2° Procédé applicable à la préparation des mélanges indiqués au § 1, consistant à dissoudre dans l'eau un nitrate et un naphtaline-sulfonate, et à évaporer la solution à siccité, soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite.

Exemple : — Dans une marmite à double fond munie d'un agitateur, on chauffe à l'ébullition 150 litres d'eau, et l'on ajoute successivement 23 kilogrammes de naphtaline β-monosulfonate de sodium, puis, lorsque ce sel est dissous, 77 kilogrammes de nitrate de potassium, en maintenant toujours la liqueur au bouillon, et l'agitateur en mouvement. On évapore dans la marmite même à siccité, on enlève le produit et le divise, par des tamisages, en grains de grosseurs convenables.

Le naphtaline β-monosulfonate de sodium peut être remplacé par un sel d'une autre base, ou par un autre naphtaline-sulfonate. De même, au lieu de salpêtre, on peut employer un autre nitrate.

BOISSONS

Procédé de purification des liquides alcooliques, par E. de Cuyper, à Mons (Belgique). — (Br. allemand C. 4655. — 30 juin 1893. — 26 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de purification des liquides alcooliques, consistant en un traitement par la tourbe, connexe à la distillation, la tourbe étant mise au contact du liquide qui distille, ou des vapeurs alcooliques, ou des deux simultanément.

Description. — Le procédé consiste en principe à mélanger les moûts à distiller avec une certaine quantité de tourbe desséchée, qui absorbe le liquide comme le ferait une éponge, et à soumettre le tout à l'action de la chaleur. Dans ces conditions, l'alcool bon goût distille seul, tandis que les empyreumes sont retenus avec les autres impuretés de la liqueur, par la tourbe.

On peut aussi porter à l'ébullition le liquide à distiller, et faire passer les vapeurs à travers une colonne remplie de tourbe. Dans ces conditions, les vapeurs alcooliques se dépouillent au contact de la tourbe, de leurs impuretés.

Avec des alcools très impurs, il peut être avantageux de combiner les deux méthodes, c'est-à-dire de faire absorber le liquide à de la tourbe sèche, de distiller ce mélange, et de forcer les vapeurs avant leur arrivée dans l'appareil de condensation, à traverser une colonne de tourbe.

Lorsque les moûts sont acides, on y ajoute une dose convenable d'alcali, soude, chaux ou autres analogues, qui favorisent la rectification.

Procédé pour détruire l'ozone et l'eau oxygénée contenus dans l'eau, au moyen de l'électrolyse avec des électrodes en aluminium, par G. Oppermann, à Ostorf. — (Br. allemand O 1867. — 31 mai 1893 — 16 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour détruire l'eau oxygénée et l'ozone en excès, des eaux qui ont été épurées au moyen de ces agents, consistant à soumettre ces eaux à l'électrolyse, en employant comme électrodes des plaques d'aluminium, et en filtrant ensuite.

Description. — Notre méthode est basée sur les réactions suivantes : sous l'influence de l'électrolyse, l'aluminium détruit d'abord l'eau oxygénée et l'ozone dissous dans l'eau, en donnant naissance à de l'alumine ; en présence de l'eau, celle-ci s'hydrate aussitôt en donnant l'hydrate $Al^2(OH)^6$. Celui-ci se sépare, comme l'on sait, à l'état de masse gélatineuse qui peu à peu devient grenue et compacte; il est tout à fait insoluble dans l'eau, même chargée d'acide carbonique, et peut être séparé sans peine par décantation ou filtration.

Si donc l'on emploie l'ozone ou l'eau oxygénée, agents très actifs, pour l'épuration de l'eau, on arrive, par notre procédé, à détruire en totalité l'excès de ces réactifs, sans laisser trace d'une substance étrangère dans l'eau ainsi traitée.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS.

Procédé de purification de la graisse du suint, par le Dr W. Vousse, à Gœttingue. — (Br. allemand B. 15162. — 5 septembre 1893. — 19 avril 1894.)

Objet du brevet. — Emploi de l'éther acétique pour l'extraction de la graisse du suint, traitée par un alcali caustique ou carbonaté.

Description. — Pour purifier la graisse de laine contenant des acides gras libres, des substances odorantes et colorantes, et autres impuretés, je la fonds à 70-80°C. avec une quantité de lessive alcaline concentrée, suffisante pour saponifier les acides gras libres. Le mélange de savons et de graisse de laine ainsi obtenu est agité vivement avec son poids d'eau chauffée à 60° environ, et le double de son poids d'éther acétique. Ce solvant dissout la graisse neutre, tandis que l'eau se charge des savons et de la plus grande partie des impuretés. Au repos, le liquide se sépare en deux couches.

On décante la couche éthérée, et la lave à deux reprises avec de l'eau légèrement alcaline et chauffée à 60°; finalement, on lave encore deux fois à l'eau pure tiède.

En distillant l'éther acétique, on obtient la graisse de laine neutre et pure.

Procédé de préparation d'un savon à base d'huile pour rouge turc, par J. Knobloch, à Theresienstadt. — (Br. allemand 74176. — 16 mai 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un savon à base d'huile pour rouge turc, utilisable comme mordant dans la teinture en alizarine ou en couleurs adjectives analogues, et dans l'impression, aux lieu et place d'huile pour rouge turc, consistant à préparer un savon aluminique d'acide sulforicinique, que l'on solubilise au moyen d'un alcali caustique ou carbonaté.

Description. — On délaie 550 grammes d'hydrate d'alumine récemment précipité et lavé dans 200 cc. d'eau, on ajoute 2 kilogrammes d'acide sulforicinique ou d'huile tournante, 1170 grammes de soude caustique à 35°Bé, et on cuit le tout jusqu'à parfaite saponification. On reconnait que la cuite est à point, lorsque une tâte d'essai se prend en une masse solide d'apparence cireuse, sur une plaque de verre froide.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — VERNIS.

Procédé de préparation d'une peinture contre la rouille, par le Dr Ferd. Evers et Ce, à Dusseldorf. — (Br. allemand E. 3973. — 23 octobre 1893. — 12 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une peinture contre la rouille, consistant à chauffer de l'huile de lin, ou une autre huile siccative, ou de la résine additionnée de 10 0/0 d'un acide gras siccatif comme, par exemple, l'acide linoléïque, avec de l'oxyde de cuivre, du benzoate de cuivre, ou un sel cuivrique d'un acide gras, oléate, linoléate, etc., jusqu'à dissolution totale ou partielle du composé métallique Après filtration, cette huile est étendue d'huile siccative, de façon à ce que le mélange contienne environ 2 0/0 de cuivre.

Description. — L'huile préparée par notre procédé, étendue sur une surface de fer bien décapée, y dépose une mince pellicule de cuivre métallique, en vertu du déplacement bien connu de ce métal par le fer des dissolutions de ses sels. La présence d'un acide gras siccatif libre, comme l'acide linoléique, favorise cette réaction, et offre, d'ailleurs, l'avantage de dissoudre les traces d'oxyde de fer qui ont pu échapper au décapage, ou se former aussitôt après. Les fers enduits avec cette huile au cuivre se trouvent protégés par la mince pellicule de cuivre métallique qui se dépose à leur surface, et dont la résistance à l'air, dejà bien supérieure à celle du fer, parait être encore augmentée par le contact du métal fer sous-jacent.

Procédé de préparation d'une masse isolante au moyen du goudron de stéarine, par L Baernhielm, à Stockholm, et A. Jernander, à Kaerfsta (Suède). — (Br. allemand B. 15154. — 2 septembre 1893. — 7 mai 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une masse isolante, consistant à chauffer le goudron de stéarine avec du soufre à une température de 120-175°C.

Description. — Le goudron de stéarine est fondu dans une marmite en fer. Lorsque sa température atteint 125° environ, on y délaie le soufre en poudre. On observe aussitôt un bouillonnement assez vif, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il se produit une sorte de vulcanisation pour laquelle la température la plus favorable paraît être située entre 150 et 160° C. Suivant les proportions de goudron de stéarine et de soufre employées, suivant la température et la durée de la cuite, on obtient des masses plus ou moins dures. On peut d'ailleurs faire varier la consistance de celles-ci, en ajoutant au mélange divers produits : hydrocarbures, huiles grasses, etc.

Avec 74 0/0 de goudron de stéarine et 26 0/0 de soufre, on obtient une masse dure analogue à l'ébonite.

Avec 70 0/0 de goudron de stéarine, 20 0/0 d'huile de lin et 10 0/0 de soufre, on obtient une masse élastique et souple. Ces produits sont d'excellents isolants électriques.

Nouveau mastic pour les fûts à pétrole ou autres essences analogues, par Rodolf-Jurgensen, F. Niess et G. Gumbel, à Strasbourg. — (Br. allemand 73.718. — 25 mai 1892).

Notre mastic s'obtient en melangeant :

Eaux résiduelles de l'attaque sulfitique de la cellulose concentrées à 25° Bé.....	70 parties
Gélatine d'os en solution aqueuse bouillante........	5 —
Chaux hydraulique ou ciment........	25 —

Les fûts mastiqués avec cette préparation peuvent être mis en usage après quelques heures, et remplis de benzine, pétrole, ou autres essences analogues. Le mastic conserve une certaine souplesse, même après un long contact avec ces produits, et grâce à sa plasticité, il n'éclate ni ne se fend sous les chocs extérieurs.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de peinture inaltérable sur fonds maçonnés au moyen de couleurs à base de savon gras et de savon de cire (de résine ?), par Ernst Berger, à Munich. — (Br. allemand 74339. — 8 juillet 1893.)

La surface à decorer est enduite avec un mortier composé de sable fin, de poudre de marbre et de chaux; sur ce crépi soigneusement égalisé ou damé, on peint avec des couleurs préparées, en délayant la substance colorante dans une émulsion de 90 parties de savon de cire et 10 parties de savon gras dans une quantité suffisante d'eau. Lorsque la peinture est séchée, on la fixe en la chauffant avec un appareil spécial. Les savons se combinent avec la chaux du crépi, et la peinture se trouve ainsi unie d'une manière intime avec l'enduit.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de production de l'extrait de tannin au moyen des lessives provenant de la préparation de la cellulose au bisulfite, par Honig, professeur, et Gustav Spitz, chimiste-industriel à Brünn (Autriche), rep. par Chassevent. — (Br. 233753. — 21 octobre 1893. — 22 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser, puis à épaissir les lessives au bisulfite, puis à les traiter par la quantité calculée d'acide sulfurique pour précipiter la chaux. Après filtration, on concentre la liqueur dans le vide à 30°Bé (1.26), puis on laisse déposer jusqu'à clarification complète, et on évapore le liquide comme extrait tannique.

Appareil producteur d'eau distillée stérilisée, par Nagel, rep. par Coppin. — (Br. 233762. — 31 octobre 1893. — 22 janvier 1894.)

Méthode d'épuration des eaux d'égout, par Bonneau, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233854. — 4 novembre 1893. — 24 janvier 1894.)

Perfectionnements dans la fabrication des filtres, par Howatson et Ce. — (Br. 233842. — 4 novembre 1893. — 24 janvier 1894.)

Méthode et appareil perfectionnés pour la fabrication de l'acide carbonique, par Lane et Pullmarm, rep. par la Société Internationale des Inventions modernes. — (Br. 233843. — 4 novembre 1893. — 24 janvier 1894. — (Brevet anglais devant expirer le 3 juillet 1907.)

Perfectionnements aux filtres, par Tochtermann, rep. par Nauhardt. — (Br. 233862. — 6 novembre 1893. — 25 janvier 1894.)

Procédé de fabrication de nouveaux produits obtenus par la condensation de la tolidine et de ses homologues avec l'aldéhyde formique. — Cert. d'add. au brevet pris le 6 avril 1892 par Durand-Huguenin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 220724. — 27 octobre 1893. — 23 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de nouvelles bases asymétriques par l'action, à la température du bain-marie, d'une molécule de tolidine, de dianisidine, et d'une molécule d'orthoamidophénol, sur une molécule d'aldéhyde formique.

Exemple. — 21 k. 2 de tolidine, et 14,5 de chlorhydrate d'orthoamidophénol, sont broyés dans de l'alcool, de manière à former une pâte à laquelle on ajoute ensuite 7 k. 5 d'aldéhyde formique à 40 0/0. La réaction commence aussitôt, en donnant naissance à un dégagement important de chaleur, la masse s'épaississant et devenant rouge brique. On termine la réaction, en chauffant pendant plusieurs heures au bain-marie, après que presque toute la tolidine et l'orthoamidophénol sont entrés en réaction. Pour éliminer la petite portion de tolidine qui reste, on traite par de l'acide sulfurique chaud de manière à dissoudre la plus grande partie de cette masse, et à pouvoir en séparer la tolidine à l'état de sulfate, après que la dissolution sulfurique a été abandonnée à elle-même pendant plusieurs heures. Il se dépose au fond du vase une petite quantité de résine noire que l'on sépare par filtration, et on précipite la base par de l'ammoniaque. Sa formule est :

$$CH^2 \begin{cases} AzH - C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases} \\ C^6H^3 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$$

Elle est insoluble dans l'éther et la benzine, soluble dans l'alcool ; son chlorhydrate et son sulfate se dissolvent dans l'eau. Elle fond à 75°C.

Perfectionnements dans la fabrication et dans l'emploi des sels d'aluminium. — Cert. d'add. au brevet pris le 28 novembre 1892 par Kessler, à Clermont-Ferrand. — (Br. 225903. — 3 novembre 1893. — 23 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné de préparation de l'alun de soude, consistant à empêcher la formation du magma, par l'addition d'un sel ou d'une base, ou son carbonate.

Le magma ne se produit pas par refroidissement de la solution d'alun de soude en saturant d'alumine, de manière à ce que la liqueur fasse virer la tropéoline au jaune topaze brûlée, intermédiaire entre le jaune et le pourpre.

Description. — On peut ajouter à la solution d'alun un corps saturant approprié, tel que l'alumine hydratée, naturelle ou artificielle, la magnésie, la chaux, la strontiane, leurs carbonates ou aluminates, le zinc, son oxyde, ou son carbonate, ou l'aluminate. On peut couler la solution ainsi saturée à une température de 90° du thermomètre centigrade, et obtenir comme pour tous les autres sels, de forts cristaux par refroidissement. Au-dessus de 40°Bé, une pareille dissolution donne des cristaux grenus moins opaques que le magma, mais plus que ceux d'alun transparent et se transformant, soit par refroidissement, soit par contact avec de l'alun transparent, en cristaux transparents bien plus facilement à une température élevée que le magma. En même temps, les cristaux sont plus purs. Si cette solution est soumise à l'ébullition, elle donne un précipité ferro-alumineux qui ne se redissout plus dans l'eau, et du jaune elle passe au blanc jaunâtre et redevient acide. Une température prolongée produit le même dépôt, de sorte que l'on peut purifier le sel de son fer. Les cristaux

même obtenus dans une liqueur sursaturée sont acides à la tropéoline. Le dépôt consiste en une alunite sodique, d'autant plus riche en alumine qu'il reste moins de fer dans la solution. Quand on sursauture du sulfate d'alumine, exempt de soude, il se produit un précipité ferro-alumineux de plus en plus riche en alumine à mesure qu'on ajoute plus de base sursaturante, et on serait embarrassé de savoir à quel point s'arrêter, si l'on n'avait pas à sa disposition la *collyrite* qui, additionnée même en grand excès, ne sépare que peu d'alumine. Celle collyrite, bouillie en grand excès avec du sulfate d'alumine, ou avec celui provenant de sa propre attaque par l'acide sulfurique (60 à 70 grammes pour un kilogramme de dissolution de sulfate d'alumine), après une nuit d'ébullition, suffit pour précipiter de 1 décigramme à 5 grammes de fer par kilogramme. La réaction est incomplète, tant que la liqueur reste jaune.

Procédé et appareil pour la préparation de l'acide sulfurique, par Falding, rep. par Brandon. — (Br. 233933. — 9 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la suppression des chambres de plomb, qui sont remplacées par une série de petites tours ou autres appareils équivalents. Entre ces appareils et le gazogène est interposé un ventilateur, une pompe, un compresseur, un injecteur, ou autre appareil foulant destiné à refouler dans un sens le gaz venant du gazogène à travers l'appareil d'oxydation et de condensation, tandis que l'acide traverse l'appareil en sens inverse; en même temps est établi un dispositif régulateur de pression, et l'un ou l'autre des appareils d'oxydation.

Eau forte à toucher l'or et l'argent, par Varenne, rue Victor-Hugo, 28, à Levallois-Perret (Seine). — (Br. 233979. — 18 octobre 1893 — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Soluté de nitrate d'argent destiné à toucher l'or et l'argent.

Description. — Cette liqueur contient 8 grammes de nitrate d'argent et 500 grammes d'eau filtrée (?)

Procédé de durcissement des matières alumineuses par fusion électrique, par Verlin, rep. par Chassevent. — (Br. 233996. — 11 novembre 1893. — 30 janvier 1894).

Perfectionnements aux appareils pour chauffer ou évaporer les liquides au moyen de vapeur, par Morison, rep. par Blétry. — (Br. 234006. — 11 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Production de nitrate d'ammoniaque hors des solutions de sulfate d'ammoniaque, des composés nitrogenés du potassium, du sodium, du strontium ou du baryum, sous addition de sulfate d'alumine, par Von Dahmen, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 234064. 16 novembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner un mélange de sulfate d'ammoniaque et de nitrate de soude ou autre, de sulfate d'alumine, de manière à produire un alun :

$$(AzH^4O)^2SO^4 + 2(NaAzO^3) + (Al^3)3SO^4 + nH^2O = 2(AzH^4O.AzO^3) + Na^2SO^4Al^23SO^4 + nH^2O$$

Application du résidu industriel sulfate acide de soude, par Bouchaud Praceiq. — Cert. d'add. au brevet pris le 26 avril 1892. — (Br. 221245. — 12 novembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Substitution du sulfate acide de potasse à celui de soude.

Produit devant servir comme désincrustant et empêcher les dépôts des sels calcaires, par Meny et Verluys, industriels, à Ostende. —(Br. 230080. — 15 novembre 1893. — 7 février 1894.)

Objet du brevet. — Liqueur désincrustante à base de sels alcalins et alcalino-terreux et d'acides gras combinés à l'état de savon.

Description. — Cette liqueur est composée de :

Eau	815
Soude	25
Phosphate de soude	25
Chlorure de sodium	4
Sulfate de soude	2
Sulfate de chaux	1.50
Acides gras	0,95
Alumine	0.06
Oxyde de fer	Traces.

Un litre de cette solution suffit pour une chaudière de 1,000 litres.

Nouvelle matière à aiguiser, repasser et polir le fer, par Kann, rep. par la Société internationale des Inventions modernes. — (Br. 234097. — 16 novembre 1893. — 7 février 1894.)

Objet du brevet. — Matière constituée par de l'acier fortement trempé.

Description. — On trempe du bon acier en le chauffant à 2500° Fahrenheit, et en le mettant ensuite dans de l'eau froide, ou un mélange fait avec de l'eau contenant la moitié de son poids de sel, et quelques livres de soude additionnée de 5 litres d'eau. Cet acier très dur est broyé ; on l'adoucit en le chauffant à 460 Fahr., jusqu'à ce qu'il ait une couleur faible, puis on le refroidit à l'air froid, ou de préférence dans un courant d'air.

Appareil d'évaporation, par Caird et Rayner, rep. par Assi et Genès. — (Br. 234108. — 16 novembre 1893. — 7 février 1894. — Brevet anglais devant expirer le 31 mai 1907.)

Nouveau produit antiseptique et microbicide dit « Traumatol » et procédé de fabrication qui s'y rapporte, par Chevrier et Kraus, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 234138. — 18 novembre 1893. — 7 février 1894.)

Objet du brevet. — Ce « Traumatol » n'est pas autre chose qu'un iodocrésylol, obtenu par l'action de l'iode ou des iodures à chaud sur le crésylol.

Description. — Néant : le brevet ne donne aucune indication sur ce sujet, tant sur le *modus faciendi* que sur les propriétés physiques et chimiques du nouveau corps qui, d'après l'échantillon que nous avons vu, est une poudre rouge violacée.

Plaques condensatrices, par la Société Brante et Cᵉ, rue de la Poulaillerie, 7, Lyon. — (Br. 234192. — 25 novembre 1893. — 13 février 1894.)

Perfectionnements dans les appareils servant à la fabrication du blanc de céruse, par Wallon, rep. par Chassevent. — (Br. 234274. — 28 octobre 1893. — 13 février 1894.)

Nouveau produit remplaçant le charbon pour la fabrication d'articles ou objets de tous genres (filtres, creusets, vases, etc.), son procédé de fabrication, par la Société le Carbone, rep. par Chassevent. — (Br. 234241. — 22 novembre 1893. — 13 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire absorber par un corps poreux, pierre calcaire, pierre ponce, terre cuite, etc., un carbure liquide ou gazeux, puis à chauffer dans des fours le produit, de manière à obtenir la décomposition de l'hydrocarbure dans les pores de la substance.

Précipitation des sels métalliques dans les jus et extraits tanniques, par Scillot, rue Sainte-Croix de la Bretonnerie, 21, Paris. — (Br. 234306. — 25 novembre 1893. — 16 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les jus tannifères par un courant électrique, de manière à précipiter les sels métalliques.

Procédé et appareils électrolytiques pour la séparation immédiate des produits d'électrolyse, liquides ou dissous, par Hulin, rep. par Chassevent. — (Br. 234927. — 25 novembre 1893. — 16 février 1894.)

Moyen d'assurer la stabilité chimique des composés nitreux, par Schüppaur, rep. par Fayollet. — (Br. 234382. — 28 novembre 1893. — 19 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant tout simplement dans l'addition d'urée au composé nitré.

Procédé d'extraction des sels alcalins, d'ammonium, d'iode et des autres sels qui sont contenus dans les gaz des hauts-fourneaux, par Gredt, chez Hippert, rue des Michottes, 11, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). — (Br. 234441. — 4 décembre 1893. — 20 février 1894.)

Système d'appareil vertical rotatif à travail continu applicable notamment à la calcination du bicarbonate de soude provenant de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, par la Société Maicheville, Daguin et Cᵉ, rep. par Chassevent. — (Br. 234496. — 2 décembre 1893. — 20 février 1894.)

Alumine anhydre sans silice, par Laur, dit Christian, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 234502. — 23 novembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au rouge le produit de l'évaporation d'un mélange de sulfite d'alumine et de chlorure de sodium.

$$3\,SO^3\,Al^3O^3,nHO + 3\,NaCl = 3\,SO^3NaO + 3\,HCl + Al^2O^3 + nHO$$

Nouveau procédé de traitement des matières riches en hydrates de carbone, et particulièrement des bois et des mousses; par le comte Plater Syberg, rep. par Assi et Genès. — (Br. 234642. — 7 décembre 1893. — 28 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des matières cellulosiques, de manière à obtenir, soit de l'acide acétique, soit de l'acide oxalique mélangé au premier.

Description. — Pour cela, on chauffe de la cellulose avec une lessive alcaline. Si on n'élève la température que jusqu'à 110° à 130°, on n'obtient que de l'acide acétique; si on monte au-dessus de 140°, on a un mélange d'acide acétique et d'acide oxalique. Il faut faire intervenir un oxydant, tel qu'un courant d'air et de vapeur d'eau surchauffée. Le résidu est formé de cellulose, que l'on peut employer comme pâte à papier.

Procédé de préparation du sel, par Cantenot, à Montaigu (Jura), rep. par la Société anonyme des Salines de Lons-le-Saulnier. — (Br. 234650. — 12 décembre 1893. — 28 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du sel, au moyen des eaux chlorurées salines, consistant à pulvériser l'eau salée, et à faire traverser le nuage par un courant d'air aussi éloigné que possible de son point de saturation.

Procédé pour extraire et purifier le tannin, par Frederic Glaser, rep. par Bert. — (Br. 234846. — 16 décembre 1893. — 8 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du tannin pur, consistant à traiter la matière tannique par l'alcool amylique, puis à précipiter par l'eau.

Description. — On traite la matière tannique par de l'alcool amylique, puis, quand la solution est arrivée à un degré de concentration tel qu'elle contienne 60 % de tannin, on additionne d'eau qui s'empare du tannin, et laisse la chlorophylle et les résines en dissolution dans l'alcool amylique qui remonte à la surface de l'eau. On peut remplacer l'eau par de la benzine ou du pétrole. On amène sa solution à contenir 25 % de tannin, puis on y ajoute son volume de benzine, qui précipite la matière tannique. L'acide gallique qui peut se trouver en solution est éliminé en traitant le précipité par l'eau, qui s'empare du tannin pur.

Procédé pour la production de nouveaux dérivés de la β-naphtylamine, par Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — (Br. 234938. — 20 decembre 1893. — 12 mars 1894.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de l'acide β-naptylamine-α_1-α_3 β_4-trisulfonique, consistant à traiter l'acide β-naphtylamine α_3-monosulfonique, soit l'acide β_1-naphtylamine α_1-α_3-disulfonique, ou l'acide β_1-naphtylamine-α_1-β_4-disulfonique ou leurs sels par les moyens de sulfonation à des températures élevées; 2° transformation de l'acide β_1-naphtylamine-α_1-α_3-β_4-trisulfonique obtenu d'après le procédé précédent, en un nouvel acide amidonaphtoldisulfonique, consistant à fondre l'acide susnommé ou ses sels avec des alcalis, dans des récipients ouverts ou fermés, à des températures élevées.

Description. — On introduit 50 kilogr. de sel de soude de l'acid β_1-naphtylamine-α_3-α_4 ou α_1-α_4 -disulfonique ou leur mélange dans 150 à 200 kilogr. d'acide sulfurique fumant à 40 °/₀ d'anhydride en ayant soin de bien refroidir. Puis, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'un échantillon diazoté et combiné avec l'acide β-naphtol disulfonique R fournisse un colorant rouge orangé soluble. On termine comme d'habitude. Ce nouvel acide trisulfonique donne des sels très solubles, même celui de baryum. Les solutions étendues montrent une fluorescence bleue. Cet acide ne se combine pas en solution acétique avec le chlorure de diazobenzène.

Pour préparer l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-α_1-β_4-disulfonique, on chauffe le sel de soude de l'acide β_1-naphtylamine-α_3-α_1-β_4-trisulfonique, avec 100 kilogr. de soude caustique sous pression à une température de 160 à 220°, jusqu'à ce qu'un échantillon combiné avec un dérivé diazoïque ne laisse plus déceler augmentation ou formation du colorant ; puis, on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique. Les sels de soude sont colorés en vert par le perchlorure de fer, et en jaune par le chlorure de chaux.

Perfectionnements dans les appareils pour l'électrolyse des chlorures et autres sels, par Hargreaves, à Farnworth in Widness, et Thomas Bird à Cressington (Angleterre), rep. par Matray. — (Br. 235125. — 28 décembre 1893. — 19 mars 1894.)

Objet du brevet. — Appareil destiné à l'électrolyse des chlorures, composé d'une cellule comprenant de nombreux compartiments contenant l'électrolyte, et des compartiments ou chambres, collecteurs dans lesquels le produit s'obtient sur des électrodes exposées parallèlement, les différents compartiments étant disposés alternativement.

L'appareil est disposé verticalement.

Application du résidu industriel sulfate acide de soude, par Bouchaud-Praceiq. — Certificat d'addition au brevet pris le 26 avril 1892. — (Br. 221245. — 27 décembre 1893. — 20 mars 1894.)

Objet du brevet. — — Perfectionnement consistant à faire réagir le bisulfate de soude sur un autre résidu de l'hypochlorite de chaux, le chlorure de calcium, de manière à obtenir de l'acide chlorhydrique.

VIN. — ALCOOL. — ETHER. — VINAIGRE

Moyen de production d'alcool bon goût, par De Cuyrer, ingénieur à Mons. — (Br. 233087. — 27 septembre 1893. — 20 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de production d'alcool bon goût, consistant à distiller l'alcool sur de la tourbe, et à faire passer les vapeurs alcooliques sur de la tourbe disposée à cet effet, de manière convenable. La tourbe retient les huiles empyreumatiques. (1.)

PHOTOGRAPHIE

Perfectionnement dans la fabrication des pellicules servant à la photographie, par Reissner, Docteur en médecine, et Hauser, docteur en philosophie et médecin à Erlangen, rep. par Blétry. — (Br. 233080 — 27 septembre 1893 — 22 décembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication des pellicules pour photographie, ne se ramollissant ni à l'air chaud, ni dans l'eau chaude, par l'emploi de l'aldéhyde formique, à l'action duquel on soumet les pellicules, de manière à les insolubiliser suffisamment pour ne pas être liquéfiées à une température de 50° C.

Description. — On baigne les pellicules dans la solution aldéhydrique à 1 °/₀. On laisse 10 minutes, on les lave soigneusement, puis on les traite de la manière connue. Les pellicules sont à base de bromure d'argent.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 233080 — 13 novembre 1893 — 10 février 1894.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal, consistant à ajouter de l'aldéhyde formique dans la gélatine liquide dans la proportion de 6 à 10 °/₀.

ÉLECTRICITÉ

Produit dit : « Electro-Ardoise » formé d'agglomérés, pour les usages de l'électricité, et inoxydables aux acides, par Trincano, rue Saint-Pierre, 20, à Besançon. — (Br. 232307.— 24 août 1893. — 23 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit formé par l'agglomération de mélanges en toutes proportions et à toute température, des déchets d'ardoise pulvérisée avec du soufre en poudre ou en canon, spécialement pour fabrication d'isolants.

Description. — On mélange : Soufre 10 kil. ; déchets d'ardoises pulvérisées, 90 kil. environ; ou 35 kil. de soufre par 65 kil. d'ardoises. On chauffe à toutes températures (?)

---

(1) Autant vaudrait distiller l'alcool sur de l'huile qui retiendrait aussi bien les corps empyreumatiques.

Certificat d'addition au précédent brevet. — (Br. 232307. — 30 août 1893. — 2 décembre 1893).

Objet du brevet. — Agglomérés composés de soufre, ardoise, silex, porcelaine, verre, grés, granit, marbre, scories, etc.

Description. — On mélange 10 ou 35 kil. de soufre avec 90 ou 65 kil. d'un des produits indiqués dans l'exposé ci-dessus.

Pour les usages purement électriques, on prend une quantité de soufre variant de 1 à 25 kil. que l'on mélange de 5 à 25 kil. de goudron, colophane et asphalte, puis on additionne 94 kil. de cette matière à 50 kil. des corps indiqués plus hant.

Nouveau genre de produit extrait des résines fossiles, pouvant servir d'isolant dans les appareils électriques, et son procédé de fabrication, par Gentzsch, rep. par Chassevent. — (Br. 232643. — 5 septembre 1893. — 6 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de préparation, au moyen de résines fossiles, d'une nouvelle matière pour les usages électriques, caractérisé par le chauffage des résines fossiles (ozokérite, ambre, asphalte) dans un appareil spécial, jusqu'à l'instant où de ces résines il ne s'échappe plus ni gaz ni huile.

Huiles épaissies pour servir de masses isolantes, notamment dans les applications de l'électricité, et leur procédé de préparation, par Gentzsch, rep. par Chassevent — (Br. 232668. — 6 septembre 1893. — 6 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé pour épaissir les huiles d'origine animale ou végétale, consistant à les chauffer à 200°, et à y faire arriver de l'eau goutte à goutte. Pour faciliter l'action de cette dernière, on peut y ajouter à saturation l'un des sels, ou les sels qui y sont toujours dissous et connus par l'analyse. Deux heures de chauffe suffisent pour épaissir 5 kil. d'huile.

CÉRAMIQUE. — VERRERIE

Procédé pour l'obtention d'images, d'inscriptions colorées etc., sur le verre, la porcelaine ou l'émail, par Knapp, rep. par Blétry. — (Br. 232574. — 1er septembre 1893. — 4 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé d'obtention d'images colorées mates ou polychromes, sur objets en porcelaine, en émail ou autres, consistant à imprégner ces objets d'une solution de verre soluble et de soude caustique.

Description. — On fait une solution avec :

Verre soluble à 40 0/0	2 parties
Soude caustique	1 partie

On applique ce liquide sur la surface à traiter, au moyen d'un timbre en caoutchouc qui en est humecté. On peut avoir préalablement mélangé de la couleur à la liqueur, ou bien on l'incorpore par frottement avec un tampon de ouate après l'impression. Enfin, on expose les objets ainsi préparés à une température de 40 à 50°, pour les sécher.

Procédé pour donner une teinte foncée à l'argile par cuisson, par Hemmelmann, rep. par Nauhardt. — 7 octobre 1893 — 3 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour donner une teinte foncée à l'argile, consistant à la chauffer dans des fours hermétiquement clos, dont l'air est expulsé ou raréfié, et rendue inoffensive par des agents réducteurs tels que le charbon, dans le but d'empêcher l'oxydation des sels de fer contenus dans l'argile.

PAPETERIE. — PATES ET MACHINES A PAPIER

Papier tabac de teinte brune pour cigarettes et son procédé de fabrication, par Frantzen, rep. par Wattier. — (Br. 232663. — 6 septembre 1893. — 6 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du tabac dans la pâte à papier.

Description. — A la cellulose on ajoute dans le manège aux meules verticales une quantité déterminée de tabac pulvérisé. Cette pâte est ensuite moulue jusqu'au degré d'achèvement voulu dans le moulin hollandais, puis la matière est soumise au travail ordinaire de la machine à préparer, pour être transformée en papier tabac à cigarettes de teinte brune.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Système de tannage perfectionné, par Pujol, rep. par Assi et Genès. — (Br. 232202. — 17 août 1893. — 20 novembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé de tannage à la fosse rapide, consistant à disposer les peaux sur des lames recouvertes par du tissu spongieux.

Description. — Pour cela, on place les peaux sur un double fond composé de lames en bois, qui ont de préférence 0m03 d'épaisseur sur 0m10 de largeur, et qui reposent sur des madriers de 0m10 de côté. Sur les lames, on fixe un tissu spongieux ou une couche de fils ou fibres retombant en franges au fond de la fosse. Une cheminée munie d'un robinet est disposée au fond de la fosse pour extraire le liquide. Lorsque la fosse est remplie de peaux, on fait couler le jus tannique en quantité suffisante. Le liquide traverse les peaux, et les couches de tan dont le tannin est absorbé au fur et à mesure par les peaux.

Succédané remplaçant le jaune d'œuf, par Eitner, directeur du Laboratoire pour l'industrie des cuirs, et Trenk, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233220. — 4 octobre 1893. — 2 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un succédané du jaune d'œuf, consistant dans un mélange de matières albuminoïdes et de corps gras, et de lanoline.

Description. — On dissout des matières albuminoïdes dans des alcalis ou des sels alcalins. Si on emploie de la caséine sèche ou coagulée, qui contiennent l'une 15 0/0 et l'autre 40 0/0 d'eau, on calcule la quantité d'eau à ajouter, de manière à obtenir 50 à 60 0/0 de ce liquide. Puis on mélange cette solution à des corps gras, à des sulfoléates et à de la lanoline. Il est avantageux en général de prendre, dans le cas où le produit est destiné à la tannerie, 15 0/0 d'huile du poids de la lanoline, et 20 à 35 0/0 pour la teinture.

Produit appelé « Nourrit-Cuir » destiné à l'entretien, à l'assouplissement et à l'imperméabilisation des cuirs vieux ou neufs, et de tous les objets en cuir, par Bourgeois, rue Louis Bréville, 38, Paris. — (Br. 233539. — 20 octobre 1893. — 12 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de boghead, d'huile de colza, d'huile tournante, de chaux et d'eau.

Description. — On mélange :

Huile de Boghead	100 kil.
— de colza	30 »
— tournante	10 »
Eau	100 kil. 500
Chaux	4 »

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Perfectionnements dans la fabrication du ciment, par Rigby, Neill et Carr, rep. per Blétry. — (Br. 233408 — 14 octobre 1893 — 8 janvier 1894.)

Objet du brevet. - Procédé consistant à utiliser les boues colorées provenant de la fabrication de la soude du procédé Leblanc, à la fabrication du ciment, en les calcinant sans traitement chimique préalable ou autre épuration, et à les mélanger à des matières alumineuses dans les proportions dans lesquelles on mélange le carbonate de chaux dans la fabrication du ciment, et à recalciner de nouveau dans des fours. On peut aussi utiliser les résidus provenant de la récupération du soufre par le procédé Chance, ou ceux provenant des usines de soude à l'ammoniaque.

Description. — On broie ces résidus, on les analyse, et on ajoute de la chaux, jusqu'à ce que les impuretés, l'eau, et le chlorure de sodium, soient réduits au-dessous de 3.5 °/₀, et on y mélange ensuite des matières alumineuses ; on calcine et broie à la manière ordinaire.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Produit industriel appelé « plâtre trituré sulfuré, » par Chambon, rue de la Laubière 6, à Marseille. — (Br. 229276. — 14 avril 1893. — 16 juillet 1893).

Objet du brevet. — Mélange composé de plâtre, de soufre et de naphtaline, destiné à être employé comme engrais, et comme insecticide.

Description. — Ce produit ce compose de :

Plâtre cru	70 p.
Cendres de soufre	29 p.
Naphtaline	1 p.

Procédé pour la fabrication d'un engrais minéral primitif prévenant l'épuisement du sol en agriculture, horticulture etc., et développant la fertilité sans addition d'aucun autre engrais, par Schmitt, rep. par la Société Internationale des inventions modernes. — (19 avril 1893. — 20 juillet 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger entre elles des roches feldspathiques finement pulvérisées, telles que du granit, du porphyre, des laves volcaniques, du trachyte, du mélaphyre, avec du sulfate de chaux, du carbonate de chaux, de la magnésie, de la dolomie, du calcaire conchylien, des phosphates minéraux, de la poudre de charbon. Les proportions du mélange dépendent de la nature du sol à améliorer.

Perfectionnements au traitement des phosphates hydratés de fer et d'alumine pour la fabrication d'un engrais perfectionné, par Goodale et Spring, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 228799. — 21 mars 1893. — 20 juin 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les phosphates indiqués, dans des récipients convenables, à l'action indirecte de la chaleur, jusqu'à ce que la température de la masse se soit élevée à environ 325°, puis à arrêter le chauffage, et à laisser refroidir le produit obtenu.

Traitement chimique préalable des gadoues et des ordures ménagères, en vue d'éviter le dégagement des mauvaises odeurs, par Pommier, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 232356. — 23 août 1893. — 23 novembre 1893).

Objet du brevet — Procédé consistant dans l'emploi du sulfate d'alumine, des sels de zinc, de fer au minimum et au maximum, du coaltar, et de préférence du sulfate d'alumine, pour désinfecter les eaux ménagères et les gadoues.

Description. — On ajoute 50 litres d'une solution à 5° Bé de sulfate d'alumine, par mètre cube de gadoues.

Engrais à base minérale, constitué à l'aide de roches primitives et de houille, par Hensel et Spiethoff, rep. par Assi et Genès. — (Br. 232727. — 9 septembre 1893. — 8 décembre 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un engrais, par le mélange des

roches primitives finement pulvérisées et intimement triturées, avec environ 10 0/0 de houille réduite en poudre fine. On peut ajouter encore de l'acide sulfurique, ou d'autres agents ou engrais minéraux.

Description. — On prend des roches primitives contenant de la soude ou de la potasse, on les chauffe au rouge, puis on les refroidit rapidement avec de l'eau pour les faire éclater; on les réduit en poudre fine, puis on y ajoute 10 0/0 de houille.

FILATURE

Perfectionnements apportés au rouissage des plantes textiles, par PENNINGTON ET ALLISON, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 234374. — 28 novembre 1893. — 19 février 1894.)

Objet du brevet. — Préparation d'un bain de rouissage, consistant à y introduire une liqueur déjà favorable au rouissage, telle que l'eau de la Lys.

Description. — Pour cela, on additionne de 1 p. de potasse, de 1/2 p. partie d'acide phosphorique, et on additionne d'un produit contenant une demi partie d'azote. On peut ajouter 1/4 de p. de sulfate de magnésie, 1/5 de chlorure de manganèse et 1/4 de chaux. Le rouissage peut avoir lieu à 80-100° Fahrenheit; dans ces conditions, le lin se laisse parfaitement rouir en 36 ou 48 heures.

Procédé de traitement du genêt pour sa transformation en fibres textiles, par ROUSTAN, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 235127. — 28 décembre 1893. — 19 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le genêt à la floraison, pour le transformer en fibres textiles.

Description. — A cet effet, on fait subir à cette plante un rouissage sous pression à 100° dans un bain chimique dont la teneur peut être la suivante, bien qu'on puisse, suivant le cas, en varier la proportion :

Lessive de soude	5 °/°
Hypochlorite de chaux	3
Alcali (?)	2,5
Eau	90

Le genêt est soumis à l'action de ce bain en ébullition pendant 30 minutes environ : puis, on le fait passer dans un bain froid contenant environ 1,5 0/0 d'acide chlorhydrique, et on le soumet à un dernier lavage à l'eau froide. Cela fait, on l'égoutte avec soin, et on le bat à la façon du chanvre, après quoi, on lui fait subir le même traitement que le chanvre.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION

Production sur la fibre de couleurs azoconjuguées insolubles, par la COMPAGNIE PARISIENNE DES COULEURS D'ANILINE, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233876. — 6 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production de couleurs azoconjuguées solides en insolubles, en soumettant des phénols avec des sels de sodium avec lesquels l'étoffe de coton destinée à être teinte ou imprimée a été imprégnée, à l'action d'un mélange de diazo composés de bases aromatiques et de chlorure cuivrique.

Description. — EXEMPLE : L'étoffe est plaquée avec une dissolution de 150 grammes de β-naphtol dans 250 grammes de lessive de soude à 22° Bé, avec addition d'environ 400 à 500 grammes d'huile tournante ; puis, l'étoffe est séchée et imprimée avec la diazosolution décrite ci-après, ou passée par elle.

La diazosolution est ainsi composée : 61 grammes de dianisidine base, 106 grammes d'acide chlorhydrique à 22° B., 600 d'eau, 500 de glace et 26ᵍ de nitrite.

Couleur d'impression : 15 grammes de diazosolution, 6 grammes de chlorure cuivrique à 40° B., 50 gr. eau gommée, 35 gr. eau.

Nouveau procédé permettant la teinture à sec de tissus de tous genres, soie, soie et coton, soie et laine, etc., par D'HECTOR ET ROCHEFONTAINE ET ROCHE, rep. par Freydier Dubreuil et Janicot, à Lyon. — (Br. 233924. — 8 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le colorant dans de l'aniline, de l'alcool, de l'éther, de la benzine ou un autre dissolvant, et à y immerger le tissu qui ne supporterait pas le contact de l'eau.

Procédé de fabrication d'imitation de fils métalliques et de tissus dorés, par KERN, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 234063. — 14 novembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre des fils de cuivre que l'on revêt d'une couche jaune d'or par un courant de vapeur de zinc, puis on les recouvre d'une couche d'argent d'épaisseur variable, qui laisse entrevoir à travers la couleur jaune.

Tissus de tous genres, soie, laine, fil, coton ou autres anseptiques et microbicides, par DAME HIRSCHLER, 3, place Victor-Hugo, Paris. — (Br. 234161. — 20 novembre 1893. — 8 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de tissus antiseptiques, consistant à traiter les tissus par une dissolution d'un sel de bismuth, puis à les traiter ensuite par un acide antiseptique, acide salicylique, benzoïque, etc.

Procédé de teinture du coton et autres fibres en noir d'aniline inverdissable et n'affaiblissant pas la fibre, par la COMPAGNIE FRANÇAISE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ARGENTEUIL, rep. par Brandon. — (Br. 234120. — 17 novembre 1893. — 7 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture au noir d'aniline, consistant dans l'emploi d'acétate d'alumine ou un autre acétate convenablement employé avec le sel d'aniline, préalablement à l'exposition du coton en chambre chaude d'oxydation.

Description. — On fait une solution de 3 kilogrammes à 3 kilogr. 500 de chlorate de soude, 250 à 400 grammes de sulfate de cuivre dans 8 à 10 litres d'eau. Quand la solution est parfaite, on ajoute 60 à 75 litres d'eau, et 20 à 30 kilogrammes d'un produit préparé comme il suit :

On mélange 40 à 45 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline, 30 kilogrammes environ d'acétate d'alumine avec 15 à 16 kilogrammes d'acide acétique, on brasse, et quand le mélange est parfait, on ajoute 150 à 200 litres d'eau. On prend 20 à 30 kilogrammes de ce mélange, que l'on ajoute à la première solution. On passe le coton ou autres fibres végétales kilog par kilog, ou flotte par flotte, dans cette solution, de façon à bien l'en imprégner durant 4 à 5 minutes, puis on le tord, et on le suspend dans une chambre chauffée à 40° C., et on laisse pendant 3 ou 4 heures. Enfin, après cette exposition, on fait passer le coton ou d'autres fibres végétales dans une solution ordinaire de bichromate de potasse ou de soude, ou un autre oxydant convenable, durant 4 ou 5 minutes.

Procédé perfectionné de décoloration et de blanchiment, par Clapham Picard Villedieu et Lishmann, rep. par Chassevent. — (Br. 234390. — 28 novembre 1893. — 19 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé perfectionné de décoloration et de blanchiment, consistant à passer en bain de savon, puis dans une solution de permanganate de potasse, et enfin dans une solution de sulfite, avec lavage entre chaque bain et rinçage définitif (1).

Procédé pour la préparation d'acides oxy-indophénolthiosulfoniques dans l'impression, par la Société Sandoz et C^ie^, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234838. — 15 décembre 1893. — 8 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acides oxy-indophénolthiosulfoniques, consistant à faire réagir l'acide 1-2-naphtoquinone-4-monosulfonique sur la solution acidulée à l'acide acétique, neutre ou rendue alcaline par le carbonate de soude, des acides thiosulfoniques de la p.-amidodiméthylaniline-p.-amidodiéthylaniline ; p.-amidomonométhylaniline-p.-amidomonoethyl-o-toluidine, p.-amidomonéthylbenzylaniline-sulfonique, etc., puis à imprimer ces derniers avec des mordants métalliques, principalement de chrome, et à le transformer sur la fibre par vaporisage, en laques métalliques bleues insolubles de matières colorantes dérivées de la thiazine.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante, si l'on emploie l'aniline:

$$C^{10}H^5\begin{cases}O\ (1)\\ O\ (2)\\ SO^2K\ (4)\end{cases} + C^6H^5AzH^2 = C^{10}H^5\begin{cases}O\ (1)\\ OH\ (2)\\ AzC^6H^5\ (4)\end{cases} + KHSO^3$$

Description. — Exemple : On ajoute à froid 20 k. 5 de 1 : 2 naphtoquinone-4-sulfonate de potassium dissous dans 500 litres d'eau, à une solution de 20 kil. de p. amidodiméthylanilinethiosulfonate de sodium dans 500 litres d'eau. La formation de l'acide oxyindophénolthiosulfonique s'accomplit immédiatement, et produit une coloration intense violet noir du mélange ; en ajoutant du sel marin, le sel de sodium de l'acide oxyindophénolthiosulfonique forme un précipité facilement soluble dans l'eau ; l'acide acétique le précipite sous forme d'une poudre bleue soluble, dans un excès d'acide acétique, en violet rouge. Les acides minéraux froids le dissolvent en jaune-rougeâtre à l'ébullition, ils le décomposent rapidement en β-oxynaphtoquinone et acide paramidodiméthylanilinethiosulfonique.

Pour l'impression, on obtient une belle nuance indigo nourrie, de la façon suivante :

30 gr. d'acide oxyindophénolthiosulfonique (obtenus en faisant réagir le chlorhydrate de p-amido éthybenzylaniline sulfoconjugué, préparé en prenant 30 kil. d'acide ethylbenzylanilinesulfonique, que l'on réduit par le zinc et transforme ensuite par les moyens connus avec l'hyposulfite de soude et du bichromate de potasse, en acide thiosulfonique correspondant, que l'on verse dans une solution froide de 28,5 kil. de 1 : 2 naphtoquinone-4-sulfonate de potassium), sont dissous dans 300 gr. d'eau et bien mélangés à environ 70° avec 300 gr. d'épaississant, amidon, gomme adragante. Après refroidissement, on ajoute 3 gr. d'acide acétique à 40 0/0 et 50 gr. d'acétate de chrome à 20° B, on tamise et on imprime sur coton ou laine ; on évapore une demi-heure sous une demi-atmosphère de pression. La couleur bleue verdâtre devient de plus en plus vive après passage à la craie, au malt, et par le savonnage.

Procédé de production de véritables rouges et roses Andrinople sur des fils végétaux et à l'état bobiné, cops, bobines, rubans, cardes, etc., par la Société Rheinische cops Farberei Gesellschaft Ewald Stoelken et C^ie^, à Barmen (Prusse rhénane). — (Br. 235023. — 22 décembre 1893. — 15 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de production de rouge et rose Andrinople sur fils végétaux à l'état bobiné, cops, bobines, rubans, cardes, etc., caractérisé par ce fait que les bobines, etc., après avoir été huilées et mordancées, selon le mode usuel, sont teintes dans une solution froide d'alizarine, puis exprimées et débarrassées de l'agent de solution, par des corps chimiques composés, appropriés et huilés, à la suite de quoi le développement complet et le fixage du rouge ou rose d'alizarine se font, selon l'habitude, par le traitement dans la vapeur d'eau surchauffée, puis sont terminés par un avivage au bain de savon chaud.

---

(1) Ce procédé est du domaine public ; il a été publié pour le nettoyage, le blanchiment et l'asepsie des éponges.

Description. — Les bobines sont huilées complètement par absorption d'une solution huileuse pour rouge d'Andrinople à 10 0/0, puis débarrassées par extraction du liquide superflu, enfin séchées, ou bien traitées à l'état humide avec du mordant d'alumine. Ce mordant d'alumine est composé de 12 k. 500 de sulfate d'alumine, 1 k. 500 de soude calcinée, 2 litres 500 à 2° B, 6 litres d'acétate de chaux à 15° Bé, et 100 litres d'eau. Le tout composé selon le degré et le ton du coloris que l'on désire. Après le traitement avec ce mordant pour rouge, les bobines sont soumises à l'action d'une solution de borax, afin de fixer le mordant; le fixage du mordant peut se faire aussi bien après avoir d'abord séché la bobine, qu'en l'employant à l'état humide; ensuite, le parachèvement a lieu dans un bain froid d'alizarine dissoute. Le bain de teinture est à un état de concentration dépassant celui qu'exige le mordant employé, et est maintenu dans son état par une nouvelle addition de colorant pendant l'opération de la teinture. Après teinture, les bobines sont débarrassées par extraction de l'alizarine, restée en solution, et qui n'a pas formé de laque avec le mordant, et l'agent ayant servi à la solution de l'alizarine est enlevé des bobines au moyen de corps chimiques appropriés, tels que l'eau acidulée. Ensuite, on huile, vaporise sous pression pendant une 1 h. 1/2 à 2 h. 1/2, et enfin a lieu l'avivage sous pression dans un bain de savon de force appropriée.

Perfectionnements apportés aux couleurs minérales et dans leur fabrication, par Sachs, Meier et Gerstenderfer, rep. par Lévesque. — (Br. 235227. — 2 janvier 1894. — 27 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé pour teindre des substances minérales finement pulvérisées, consistant à les soumettre d'abord à l'action de l'albumine, puis à coaguler l'albumine, et ensuite à les soumettre à l'action d'une teinture dissoute dans l'eau.

Description. — On procède de la façon suivante : Du *mica* finement pulvérisé, ou toute autre matière semblable, finement pulvérisée, est lavé à fond. On l'introduit ensuite dans un bain de blancs d'œufs, puis on mélange énergiquement. Ensuite on filtre (?) et sèche, et la masse, une fois séchée, est introduite dans un bain de vapeur, en la plaçant dans un récipient convenable et fermé qui peut être soumis à l'agitation, et dans lequel on lui fait subir l'action de la vapeur à un peu plus de 100°. On agite violemment pour que le mica s'enveloppe d'une couche d'albumine coagulée ; puis, on introduit le minéral ainsi traité dans une solution chaude ou froide d'une matière tinctoriale soluble. Les matières colorantes d'aniline sont ainsi fixées rapidement, sans l'emploi d'un autre mordant. Mais, lorsqu'on emploie des extraits de bois de teinture, on ajoute une petite quantité de mordants minéraux solubles, comme du sulfate d'alumine, du chlorure ou du sous-chlorure d'étain, afin d'obtenir une teinture complète du mica. Après cela, le produit teint est lavé et séché complètement. On peut remplacer la coagulation par la vapeur d'eau, par des agents de coagulation, tels que les acides acétique, phosphorique, phénique, ou certains sels métalliques, mais la vapeur est préférable. On peut encore introduire le mica dans de l'eau chaude à 50 ou 70°, puis y ajouter une solution fortement ammoniacale de caséine, et on additionne ensuite d'une quantité convenable de matière tinctoriale, et finalement une solution de sel d'étain ou de sel d'aluminium, ou autre.

INDUSTRIES DIVERSES

Préparation de produits à base de sulfure de carbone pour la destruction des insectes, par Tincq, rep. par Armengaud jeune (Br. 231574. — 17 juillet 1893. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation, soit d'une émulsion savonneuse de sulfure de carbone, soit d'une masse solide imprégnée de ce liquide.

Description. — On prend, pour faire un insecticide liquide :

Sulfure de carbone........	30 p.
Savon en pâte............	15 p.
Eau..................	55 p.

On fait dissoudre le savon dans l'eau à une température de 80° C. pendant un quart d'heure, on laisse refroidir et reposer pendant 24 heures, puis on ajoute le sulfure de carbone.

Pour un insecticide solide :

Graisse minérale........	50 p.
Sulfure de carbone......	25
Sel de magnésie........	7
Terre d'infusiore........	18

On fait chauffer l'hydrocarbure à 50° pendant dix minutes, on mélange ensuite ensemble la magnésie, la terre d'infusoires et le sulfure.

Nouveau produit pour chasser les mouches et autres insectes des animaux domestiques, et autres applications, par Menard frères. — (Br. 231579. — 17 juillet 1893. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet.— Mélange composé d'huile empypeumatique, de pétrole lourd, d'huile de poisson, et dénommé « *Emouchure* ».

Description. — On mélange ensemble :

Huile empyreumatique.............. ..	25 %
Pétrole lourd...................... ..	50 %
Huile de poisson..........	50 %

Pour employer ce mélange contre le blanc des pommiers, on y ajoute 50 0/0 d'huile de lin, et on badigeonne les parties malades ou attaquées.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé pour protéger les alcalis caustiques du contact de l'air, par Gebruder Janecke et F. Schneemann, à Hannovre. — (Br. allemand J. 3270. — 5 février 1894. — 31 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour protéger les alcalis caustiques du contact de l'air, consistant à les recouvrir d'une couche d'un sel fusible et soluble dans l'eau.

Description. — On coule à la surface des blocs d'alcali caustique du nitrate de potassium ou tout autre sel analogue approprié !

Procédé d'extraction du soufre par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le gaz sulfureux, par L. Bemelmans, à Bruxelles. — (Br. allemand B. 15519. — 4 septembre 1893. — 7 juin 1894.)

Objet du brevet. — L'hydrogène sulfuré, qui peut être obtenu par réduction du gaz sulfureux, est préalablement séché, de façon qu'il ne se produise aucune réaction, lorsqu'on le mélange au gaz sulfureux.

Dans ce mélange chauffé, on dirige un courant de vapeur d'eau qui provoque la mise en liberté du soufre, suivant la réaction bien connue :

$$2\,H^2S + SO^2 = 3\,S + 2\,H^2O$$

Description. — Les gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, éventuellement souillés de combinaisons arsénicales ou antimoniées volatiles et de poussières, sont d'abord refroidis. Les parties condensables se séparent en même temps que les poussières.

Le gaz est dirigé ensuite dans une tour, sur du chlorure de calcium sec, en fragments poreux, qui le dessèche, et achève de le purifier mécaniquement par filtration.— On le mélange maintenant avec du gaz sulfureux produit par le grillage de pyrites pures, ne contenant par conséquent ni arsenic ni antimoine, refroidi et desséché comme précédemment par son passage sur du coke imbibé d'acide sulfurique concentré.

Le mélange des gaz circule dans une série de tuyaux alternativement ascendants et descendants, où il est réchauffé à 100° ou un peu plus. Au sortir de cet appareil, on y injecte la vapeur d'eau nécessaire pour déterminer la réaction. Le soufre se sépare, suivant la température de réaction, à l'état solide ou liquide.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS.

Procédé de préparation de combinaisons de fer assimilables, à base d'acide phosphoparalactique, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein.— (Br. allemand F. 7250. — 19 décembre 1893. 10 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de combinaisons de fer assimilables de l'acide phosphoparalactique, consistant à traiter un extrait de viande quelconque par l'hydrate de baryte ou de chaux à froid, en évitant un excès de terre alcaline, puis à précipiter les liqueurs ainsi obtenues par un sel ferrique minéral ou organique, ou par un sel ferreux minéral ou organique, en provoquant l'oxydation dans ce dernier cas, soit par l'accès de l'air, soit par des agents d'oxydation faibles.

Description. — La solution froide ou légèrement tiède de l'extrait est additionnée de lait de chaux, d'eau de baryte ou de carbonates de baryte ou de chaux, jusqu'à ce qu'un échantillon de la liqueur filtrée ne précipite plus *à froid* par une nouvelle addition d'eau de chaux ou de baryte. La liqueur débarrassée, par le filtre, du précipité barytique ou calcaire, et de l'excès de terre alcaline, par un courant de gaz carbonique ou par l'acide sulfurique, est bouillie avec un sel ferreux ou ferrique à acide minéral ou organique. La préparation ferrugineuse se sépare ; elle ne contient pas de phosphate de fer, étant soluble en totalité dans l'acide acétique ; mais l'analyse y indique cependant du phosphore. Le produit obtenu avec les sels ferreux (?) est directement soluble dans l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque ou les bicarbonates alcalins. Le produit préparé avec les sels ferreux s'oxyde à l'air ; on peut hâter sa transformation au moyen d'agents faibles d'oxydation.

La préparation est recueillie sur filtre, lavée et séchée à basse température.

Préparation d'acide nucléique au moyen de produits et d'organes qui en contiennent, par le professeur-médecin G. Kossel, à Berlin. — (Br. allemand K. 11184. — 14 octobre 1893. — 10 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide nucléique, consistant à extraire par l'eau les produits ou organes qui contiennent cet acide, et à traiter ces extraits par des sels métalliques, dont la base forme avec l'acide nucléique un précipité insoluble d'où l'on dégage cet acide après purification.

Description. — La matière première la plus avantageuse pour la préparation de la nucléine est le tissu de la glande thymus. On procède de la manière suivante : L'organe (10 kilogrammes) est divisé le plus possible, mis à macérer avec un peu plus de son poids d'eau pendant vingt-quatre heures, au besoin dans l'étuve froide. La liqueur, obtenue par filtration, expression, etc., qui ne doit contenir que des traces de potasse ou de soude, est précipitée par l'eau de baryte concentrée et chaude (un kilogramme d'hydrate de baryte pour trois litres d'eau.) Lorsque le précipité s'est

déposé, on le sépare par décantation et filtration, on le délaie dans trois quarts de litre d'eau, au mortier, puis, le passe avec quatre litres d'eau (1) dans un grand matras, où on le traite par l'acide acétique jusqu'à réaction acide permanente. On chauffe pendant deux heures à l'ébullition au bain de paraffine, et on filtre bouillant. La liqueur est additionnée d'un tiers de son volume d'alcool fort. On répète plusieurs fois cette décoction. Le précipité qui se forme par addition d'alcool est le nucléate de baryte. Il convient de le laisser déposer pendant plusieurs heures pour pouvoir le filtrer facilement. Après avoir décanté et lavé à l'eau alcoolique, on isole l'acide nucléïque de son sel barytique.

A cet effet, on chauffe le nucléate de baryum dissous dans 10 parties d'eau avec son poids de phosphate de sodium. On fait bouillir, on filtre, on lave bien le précipité, et traite la liqueur refroidie par un peu d'acide chlorhydrique, et par son volume d'alcool. Le précipité est aussitôt séparé par décantation, et mis en suspension dans l'alcool fort où on le conserve. La liqueur décantée dépose encore par la suite de petites quantités d'acide nucléique.

Procédé de préparation de phénétolcarbamide. Addition au brevet 73,083, par J.-D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand R. 8247. — 28 août 1893. — 15 mai 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de phénétolcarbamide, consistant à faire agir sur la di-p.-phénétolcarbamide, du gaz ammoniac sec, ou en solution alcoolique, au lieu des composés indiqués au brevet 73,083 (urée, carbamate ou carbonate d'ammoniaque.)

Description. — On peut employer le gaz ammoniac sec sous pression, qu'on fait agir à 170-175° pendant plusieurs heures sur la di-p.-phénétolcarbamide, ou bien agir dans les mêmes conditions avec l'ammoniaque alcoolique.

Le produit est débarrassé par un lavage à l'éther de la phénétidine formée, et purifiée par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool.

Procédé de préparation de la pyrocatéchine, par E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand B. 15058. — 7 août 1893. — 17 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de pyrocatéchine, consistant à chauffer l'acide pyrocatéchinemonosulfonique avec des acides minéraux étendus, à une température élevée (180 à 220° C.) sous pression.

Description.— Le procédé est applicable, notamment au mélange de sels sodiques contenant l'acide pyrocatéchinemonosulfonique obtenu par l'action des alcalis fondants sur l'acide α-phénoldisulfonique. Supposons que l'on ait opéré avec :

α-phénoldisulfonate de sodium	10 kilogrammes.
Soude caustique (solide)	10 à 15 kilogr.

Le produit de la réaction est repris par un acide, neutralisé, et employé tel quel à la préparation de la pyrocatéchine. A cet effet, on le charge dans un autoclave avec 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 50 °/₀, et chauffe durant six à dix heures à 180-220°. La pression s'élève à 15-20 atmosphères. Après refroidissement, on entraîne à la vapeur d'eau, jusqu'à ce que la liqueur condensée ne donne plus la réaction du phénol, mais seulement celle de la pyrocatéchine, par le perchlorure de fer. A ce moment, on décolore la liqueur par le noir animal, et on extrait la pyrocatéchine par battage à l'éther.

Préparation de sulfinide benzoïque (saccharine), par Basler chemische Fabrik, anciennement Bindschedler, à Bâle. — (Br. allemand B. 15433. — 24 novembre 1893. — 17 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sulfinide benzoïque (saccharine), consistant à transformer l'acide thiosalicylique en chlorure de thiosalicyle, à former l'amide acide correspondant, par l'action du gaz ammoniac, ou de carbonate d'ammoniaque, et à oxyder cette amide par le permanganate de potasse, ou par d'autres agents oxydants analogues.

Description. — On triture à sec dans un appareil convenable :

Pentachlorure de phosphore	21 kil.
Acide thiosalicylique	15 kil. 300

La masse se fluidifie en dégageant de l'acide chlorhydrique, et en formant de l'oxychlorure de phosphore. Après avoir éliminé ces produits, on fait cristalliser le chlorure de thiosalicyle dans la benzine.

On chauffe 13 kilogrammes de ce chlorure avec 20 kilogrammes de carbonate d'ammonium solide, à une douce température. La réaction achevée, on extrait de l'eau le sel ammoniac.

Pour l'oxydation, on met en suspension :

Amide thiosalicylique	21 kilg. 500
dans eau chaude	1500 litres

L'amide se dissout en partie. Dans la liqueur, maintenue en continuelle agitation, on fait arriver lentement une dissolution de :

Permanganate de potassium	39 kilg. 500
dans eau froide environ	1200 litres

Après séparation du bioxyde de manganèse précipité, on évapore au cinquième environ du volume primitif, et on déplace la saccharine formée par l'acide chlorhydrique.

Procédé de préparation d'homologues supérieurs de la pyrocatéchine, par E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand B. 15839. — 8 mars 1894. — 17 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des ortho-éthoxy, ortho-propoxy, ortho-isobutoxy, ortho-amyloxy-phénols, consistant à chauffer la pyrocatéchine avec l'alcool éthylique, propylique, isobutylique ou amylique, en présence de chlorure de zinc, en vase ouvert ou clos.

---

(1) Ces quantités sont indiquées pour le traitement de 10 kilogrammes de thymus.

Description. — Dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe pendant 8 à 10 heures, à l'ébullition :

Pyrocatéchine............	11 kilgr.
Alcool isobutylique.......	8 kilgr.
Chlorure de zinc sec......	8 à 10 kilgr.

Le produit obtenu est versé dans l'eau, et l'huile surnageante est reprise par 4 kilogrammes de soude. On traite la dissolution par la vapeur d'eau, on filtre et déplace l'éther phénolique par l'acide chlorhydrique ; on extrait à l'éther.

L'ortho-isobutyloxy-phénol est un liquide épais, bouillant entre 270-280° C.

La réaction colorée de la solution aqueuse de ce phénol avec le perchlorure de fer est d'un vert plus jaunâtre que celui qu'on observe avec la solution de pyrocatéchine.

Procédé de préparation d'acides alcoylesulfuriques au moyen d'anhydride sulfurique, par Heinrich Baum, à Francfort-sur-Mein. — (Br. allemand B. 15574. — 30 décembre 1893. — 24 mai 1894.

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acide alcoylesulfurique par l'action de l'anhydride sulfurique sur les alcools de la série grasse en solution sulfurique refroidie.

Description. — Dans une marmite à agitateur, refroidie par circulation d'eau glacée dans le double fond, on charge :

Alcool amylique..............	90 parties
Acide sulfurique à 66°........	100 »

en agitant et refroidissant continuellement, on fait arriver dans le mélange :

Acide sulfurique fumant à 80 0/0 de SO^3.........	100 parties

La température de la masse ne doit pas s'élever sensiblement.

On laisse ensuite en repos pendant une douzaine d'heures, en maintenant dans le double fond la circulation d'eau froide.

On verse le produit sur de la glace, on étend d'eau et obtient ainsi une solution limpide, presque incolore, que l'on sature à froid par la chaux ou la craie. Après filtration, on transforme le sel calcaire en sel alcalin, et on évapore la liqueur à cristallisation dans le vide. On peut évaporer à la pression ordinaire, mais alors le rendement diminue, et le produit est moins pur en raison de la décomposition partielle de l'amylesulfate.

Le produit est en masse cristalline brillante, d'aspect gras, blanche et inodore. Avec les proportions indiquées, on obtient 200 parties d'amylesulfate de sodium, rendement presque théorique.

La marche indiquée peut être modifiée, en faisant arriver dans l'alcool chargé d'abord seul dans l'appareil, un acide fumant moins fort ; on prendra par exemple :

Alcool amylique......................	90 parties
Acide sulfurique fumant à 20 0/0 de SO^3	400 »

Ce procédé est applicable à tous les alcools de la série grasse, alcools méthylique, éthylique, butylique, etc.

Procédé de préparation de l'hydrazine au moyen des dérivés nitrosés de l'hexaméthylènamine, par le Dr Paul Duden, à Iéna. — (Br. allemand D. 6177. — 19 février 1894. — 24 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de diamide (hydrazine) ou de ses sels, consistant à soumettre à la réduction les dérivés nitrosés connus de l'hexamethylènamine.

Description. — *a/* Pour réduire, par exemple, avec l'amalgame de sodium, on met en suspension :

Dinitrosopentaméthylènetétramine...........	1 partie
dans alcool fort..............................	50 parties

Dans cette liqueur chauffée presque à l'ébulition, on ajoute des portions successives d'amalgame de sodium à 4 0/0, de Na jusqu'à ce qu'un échantillon de la liqueur filtrée chaude ne dépose plus de cristaux de nitrosamine non transformée. On sépare du mercure, on étend d'eau et distille la plus grande partie de l'alcool. En additionnant d'acide sulfurique, et agitant avec de l'aldéhyde benzoïque, la diamide formée se sépare à l'état de benzalazine.

b/ Réduction par la poudre de zinc en liqueur alcaline.

Dans 40 parties de lessive de soude caustique à 10 0/0, refroidie vers 0°, on introduit peu à peu, en remuant, un mélange intime de :

Triméthylènetrinitrosamine............	1 partie
Poudre de zinc.........................	6 parties

On laisse la température s'élever lentement jusque vers 20° C. Dès que le composé nitrosé a disparu, on passe au filtre, acidule par l'acide sulfurique et sépare, comme précédemment, l'hydrazine formée à l'état de benzalazine.

On réduit de la même manière la dinitrosopentaméthylènetétramine.

c/ Réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique.

On mélange comme ci-dessus 1 partie de triméthylènetrinitrosamine et 6 parties de poudre de zinc, et on porte ce mélange, en remuant assidument, dans 5 parties d'acide acétique cristallisable additionné de son poids de glace. Pendant la réduction, on a soin de maintenir la température, au besoin par de nouvelle glace, au dessous de 10° C. On filtre, on ajoute de l'acide sulfurique et isole l'hydrazine, comme il est expliqué dans les exemples précédents.

Procédé de préparation d'une base iodée non azotée, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur-Mein. —(Br. allemand F. 7371. — 16 février 1894. — 24 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une base iodée non azotée, consistant à faire digérer un mélange de 1 molécule d'iodobenzol et de 1 molécule d'iodosobenzol avec des alcalis ou leurs substituts, comme par exemple les terres alcalines ou l'oxyde d'argent.

Description. — On met à digérer dans un excès de soude caustique des molécules égales d'iodobenzol et d'iodosobenzol. Après plusieurs heures, on ajoute de l'iodure de potassium qui provoque la séparation de l'iodure de la nouvelle base. Celle-ci peut être isolée au moyen de l'hydrate d'argent. C'est une base forte, très soluble dans l'eau, dont la formule est probablement $(C^6H^5)^2$ I.OH. On n'a pu jusqu'ici l'isoler de sa solution aqueuse. Son iodure cristallise dans l'eau en fines aiguilles blanches.

La chaleur le scinde en deux molécules d'iodosobenzol. Les autres sels s'obtiennent par double décomposition avec les sels d'argent ou de plomb, ou directement, par l'union d'un acide avec la base libre.

Procédé de préparation de l'iso-eugénol, par le Dr K. Schleich, à Stuttgart. — (Br. allemand Sch. 9525. — 24 février 1894. — 24 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'iso-eugénol, consistant à chauffer à la pression ordinaire l'eugénol avec une lessive de potasse additionnée de glycérine.

Description. — On prépare par trituration ou agitation un mélange de :

Eugénol potassique........	70 grammes
Glycérine à 58 °/₀ d — 1.150.	140 —
Potasse solide à 90 °/₀	60 —

On chauffe pendant 5 à 6 heures au réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on étend d'eau et déplace l'iso-eugénol formé par le gaz carbonique. La solution de carbonate de potassium dans la glycérine étendue peut être caustifiée, et servir à de nouvelles opérations. Quant à l'huile décantée ou extraite par l'éther ou tout autre solvant convenable, on la purifie par distillation sous pression réduite.

Procédé de préparation de p-phénétolcarbamide et de p-anisolcarbamide. Addition au brevet 63485. (Br. 12143) par J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand H. 12886. — 22 novembre 1892. — 28 mai 1894).

Objets du brevet. — 1° Modification au procédé du brevet 63485 pour la préparation de la p-phénétolcarbamide ou de la p-anisolcarbamide, consistant à faire agir le p-amido-anisol ou phénétol sur l'éther carbamineméthylique, carbamine-éthylique ou carbamine-phénylique.

2° Modification du même procédé et au même effet, consistant à faire agir le gaz ammoniac, le carbonate ou le carbamate d'ammonium sur l'éther p.-phénétolcarbamine méthylique, éthylique, ou phénylique, ou sur les combinaisons correspondantes dérivées de l'anisol.

Description. — Exemple I : On chauffe pendant plusieurs heures au-dessus de 100° C. (entre 100 et 180° C) :

Ether carbamine-éthylique (uréthane)......	89 kgr.
Amidophénétol..............................	137 —

On purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool.

Exemple II : On laisse pendant longtemps en contact à la température ordinaire, ou l'on chauffe pendant quelques heures entre 100 et 180° C. de l'éther phénétolcarbamine-éthylique avec du gaz ammoniac sec, ou dissous dans un véhicule convenable. Purification comme dans l'exemple I.

Procédé de préparation de pipérazine. Addition au brevet 60547, par Chemische Fabrik auf Aktien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand C. 4774. — 14 octobre 1893. — 7 juin 1894.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de pipérazine par hydrolyse de dérivés aromatiques de la pipérazine, consistant à faire agir 4 molécules d'acide nitreux, en milieu acide, sur la m-dioxydiphénylepiperazine, ou sur les dioxy-ditolylepipérazines (CH^3 : OH : AzR² = 1 : 4 : 2 et 1 : 2 : 4), dérivés que l'on prépare par l'action des amidophénols ou amidocrésols sur le chlorure ou bromure d'éthylène.

Description. — Exemple I. Dans une marmite chauffée au bain d'huile, munie d'un agitateur et reliée à un réfrigérant à reflux, on charge.

Méta-amidophénol........	10 kilg. 900
Bibromure d'éthylène.....	18 kilg. 800
Carbonate de sodium sec.	10 kilg. 600

On chauffe pendant 10 heures, et on s'assure, au bout de ce temps, que le bromure est totalement décomposé. La température intérieure est d'environ 130-140° C. La cuite est lessivée à l'eau, le résidu repris par la soude caustique d'où l'on déplace la pipérazine aromatique formée par un acide minéral.

Exemple II. Une solution préparée avec :

Dioxydiphénylepipérazine	13 kilg. 700
Soude caustique à 10 °/₀ Na OH...	50 —
Solution de nitrate de sodium à 28 °/₀	50 —

est coulée très lentement dans 200 litres d'acide chlorhydrique à 10 0 0 bien refroidi. On laisse en contact pendant 10 heures. La dinitrosorésorcine formée est presque entièrement séparée, tandis que le chlorhydrate de pipérazine est en solution. On filtre et distille la pipérazine déplacée par la soude caustique.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé pour agglomérer les minerais au moyen d'éponge de fer, par Kunheim et Cᵉ, à Niederschoenweide, près Berlin. — (Br. allemand K. 11446. — 26 janvier 1894. — 15 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour agglomérer les minerais en petits grains ou en poussier, pour ne faciliter le traitement métallurgique, consistant à employer l'éponge de fer comme liant.

Description. — On prépare l'éponge de fer en calcinant des oxydes de fer plus ou moins purs dans une atmosphère de gaz réducteurs.

Le fer réduit est mélangé aussi intimement que possible avec le minerai à traiter, humecté d'eau, et formé en morceaux de grosseur convenable. Lorsque le poussier de minerai est humide, il est avantageux de broyer le fer réduit avant de l'y mélanger. Les blocs obtenus durcissent à l'air, de telle façon qu'ils peuvent passer directement au traitement métallurgique sans calcination, grillage, ou frittage préalable.

Procédé de préparation de solutions zinciques au moyen des minerais de zinc, par P. C. Choate, à New-York (E. W.). — (Br. allemand C. 4893. — 8 janvier 1894. — 15 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une solution zincique, consistant à transformer le minerai de zinc en sulfates qu'on lessive, et évapore à cristallisation; les sels cristallisés sont chauffés à une température telle, que les métaux plus volatils que le zinc (?) sont éliminés, tandis que ceux qui sont moins volatils passent à l état de composés insolubles dans l'eau ; le sulfate de zinc restant inaltéré est repris par l'eau.

Description. — En opérant de la manière suivante, on obtient une solution de sulfate de zinc très pure :

Le minerai bocardé est calciné (si c'est un sulfure). Le produit du grillage est repris par l'eau. Si l'on a affaire à un minerai non sulfuré, à de la calamine, par exemple, on l'attaque par l'acide sulfurique dilué. On décante la liqueur reposée, et on l'évapore à cristallisation. Les sulfates cristallisés sont chauffés au moufle, dans une atmosphère oxydante, entre 250 et 500°C, températures insuffisantes pour détruire le sulfate de zinc, mais suffisantes pour dissocier la plupart des sulfates des métaux étrangers, et les transformer en oxydes.

Le produit est repris par l'eau qui dissout du sulfate de zinc pur, sans trace de métaux étrangers (?)

Déplacement de l'or des solutions de cyanure, au moyen de l'aluminium, par R. Moldenhauer, à Francfort. — (Br. allemand M. 10396. — 4 janvier 1894. — 21 mai 1894. — Addition à la demande de brevet M. 10004.)

Objet du brevet. — Application du procédé de la demande de brevet M. 10004 au traitement de solutions acides de cyanure d'or consistant à additionner la liqueur, après déplacement de l'or par l'aluminium, d'alcali ou d'une terre alcaline pour régénérer le dissolvant.

Description. — Si l'on opère avec une solution de cyanure d'or aiguisée d'acide sulfurique, la réaction de déplacement peut s'écrire :

$$6\ AuKCy^2 + 2\ Al + 3\ H^2SO^4 + 3\ H^2O = 6\ Au + 3\ K^2SO^4 + Al^2O^3 + 12\ HCy$$

d'après laquelle, comme on voit, l'acide cyanhydrique est mis en liberté, en même temps que l'alumine. Or, on sait que l'acide cyanhydrique, en solution aqueuse, n'est pas un dissolvant de l'or ; mais il suffit de neutraliser cet acide par un alcali, pour avoir une solution de cyanure apte au traitement de nouvelles quantités de minerai. Il est plus avantageux, comme la liqueur contient, à côté de l'acide cyanhydrique libre, du sulfate de potasse, de la traiter par un lait de chaux qui forme avec l'acide sulfurique du sulfate alcalin, du plâtre qui se précipite, l'alcali déplacé s'unissant à l'acide cyanhydrique.

Procédé de désulfuration du nickel sulfuré ou du nickel brut applicable également aux produits de cobalt correspondants, par P. Manhes et la Société anonyme de métallurgie du cuivre, à Lyon. — (Br. allemand M. 10447. — 20 janvier 1894. — 4 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de désulfuration du nickel sulfuré, nickel brut ou cobalt, consistant, après séparation aussi complète que possible du fer, à traiter la matière fondue par un mélange d'alcali ou de terre alcaline et du chlorure des mêmes alcalis ou terres alcalines.

Description. — L'opération est réalisée dans un four à sole, ou dans un four à flamme chauffé au gaz (un four Siemens par exemple) à revêtement neutre ou basique.

Dans le four chaud, on épand, en couche assez épaisse, un mélange de chaux et de chlorure de chaux (chlorure de calcium sans doute ?), sur lequel on charge le nickel brut en fragments assez menus avec une quantité suffisante d'un fondant comme la chaux, la baryte, le talc, la potasse, la soude ou autres analogues, mélangé de chlorure de calcium, magnésium, baryum, sodium, potassium, etc. Le four étant clos, on élève peu à peu la température, jusqu'à parfaite fusion de la charge. Dans cette opération, le nickel brut perd la plus grande partie de son soufre qui passe à l'état de sulfure dans le fondant, ou s'échappe à l'état d'acide sulfureux. Le nickel fondu, en traversant la couche inférieure de chaux mélangée de chlorure de chaux, se débarrasse du reste de son soufre.

Le métal qui se trouve, après l'opération, rassemblé sur la sole, ne contient plus que des traces de ce métalloïde.

Procédé de préparation de carbures des métaux alcalino-terreux, par L. M. Bullier, à Paris. — (Br. B 15752. — 19 février 1894. — 31 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de carbures des métaux alcalino-terreux, consistant à chauffer dans un fourneau électrique un mélange d'une terre alcaline caustique ou carbonatée, et de charbon.

Description. — Le procédé consiste à charger dans un fourneau électrique du système de Moissan, un mélange de charbon et de l'oxyde ou carbonate de la terre alcaline dont on veut préparer le carbure. A la température élevée développée dans le fourneau par le courant électrique, le produit fond. Après refroidissement, il se présente en masse foncée, cristalline. On charge, par exemple :

Chaux vive.. 56 parties.
Charbon (de bois, de sucre, de fumée, etc.)............ 36 —

Le produit répond à peu près à la composition C^2Ca.
En operant avec un excès de chaux, on obtient des carbures plus riches en metal alcalino-terreux.
Les carbures de baryum et de strontium s'obtiennent par le même procédé.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES.

Procédé de purification de jus sucrés au moyen d'acide sulfureux et de charbon animal, par G. Steffen et L. Drucker, à Vienne (Autriche). — (Br. allemand Str. 3684.— 18 septembre 1893. — 7 juin 1894.)

Objets du brevet. — 1° Procédé applicable au traitement de jus ou sirops à tous degrés de concentration, pour épurer et décolorer ces solutions et obtenir des masses cuites aussi incolores que possible, consistant à injecter dans les jus ou sirops, à une température inférieure à 50°C. (de préférence entre 30 et 40°C), de l'acide sulfureux, jusqu'à réaction nettement acide, à les traiter ensuite en les maintenant toujours à la même température, par une quantité convenable de noir animal, et à les neutraliser finalement par la chaux, la baryte, la strontiane ou l'alumine, jusqu'à réaction neutre ou alcaline ;

2° Emploi du procédé du § 1 aux diverses phases de la fabrication du sucre pour obtenir du premier jet très blanc ;

3° Application du procédé du § 1 aux sirops de clairçage et mélasses des raffineries.

Description. — Le procédé s'applique aux jus sucrés obtenus et déféqués par n'importe laquelle des méthodes usuelles, chaulage et carbonatation, traitement barytique, etc. Il repose essentiellement sur l'emploi combiné et successif de l'acide sulfureux, du noir d'os et de la chaux, baryte, strontiane, alumine, etc., dans des conditions de température déterminées. Les jus refroidis à 30-40°, sont traités par le gaz sulfureux jusqu'à une acidité de 100 à 200 grammes par hectolitre, puis, toujours à la même température, par 1 à 2 kilog. de noir animal. Après filtration, on ajoute de la chaux ou une autre terre alcaline jusqu'à neutralisation, ou mieux, lorsqu'il s'agit de jus de betteraves, jusqu'à réaction alcaline ; on réchauffe alors pour insolubiliser les sels calcaires que l'on sépare par le filtre. La concentration et le traitement des masses cuites se font ensuite comme d'ordinaire.

CORPS GRAS. — BOUGIES. — SAVONS.

Procédé de purification de la graisse de laine, par R. Hutchinson à Springvale Mills-Cowlaires, à Glascow (Angleterre). — (Br. allemand H. 12243. — 6 janvier 1894. — 4 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de purification de la graisse de laine, consistant à ajouter de la résine aux solutions de sel marin et lessives alcalines employées pour dissoudre les impuretés de la graisse.

Description. — Dans un grand bac, on traite 9 parties de graisse de laine par une lessive contenant 2 parties d'alcali et 1 partie de résine. L'émulsion obtenue est versée dans une grande quantité d'eau salée, et cuite pendant plusieurs heures à vapeur directe.

On soutire, après repos, l'eau salée qui contient les impuretés, et on lave à plusieurs reprises avec de la nouvelle eau salée. Finalement, on lave à l'eau pure, qui dissout les savons. Après ce premier traitement, on procède à la saponification des acides libres avec une quantité suffisante d'alcali. et assez d'eau pour dissoudre les savons formés. Le lanichol (graisse de laine purifiée) se rassemble lentement à la surface du bain de savon d'où on le décante, tandis que la lessive soutirée, traitée par le sel, fournit un savon propre à tous les usages, et relativement pur.

Procédé pour enrichir des substances pauvres en graisses avec des corps gras d'origine végétale, par R. Schmidt, à Dresde. — (Br. allemand Sch. 9342. — 15 décembre 1893. — 4 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour enrichir en graisses les substances ne contenant que de petites quantités de corps gras, consistant à humecter des substances végétales riches en graisse avec un solvant des corps gras, puis, après séparation à l'essoreuse de l'excès du solvant, à mélanger ces substances en poudre fine, avec celles que l'on veut enrichir, et à former le tout à la presse en masses solides.

Description. — Les substances végétales riches en graisses sont imbibées d'alcool (?) ou d'un autre solvant des corps gras ou huiles. Le procédé s'applique notamment à la préparation de fards ou de poudres de toilette. On ajoute par exemple à 100 parties de poudre de riz ou d'amidon, de 20 à 50 parties de poudre d'amandes, noix ou autres produits végétaux riches en huiles.

Il peut être appliqué aussi à la préparation de rations alimentaires ou de tourteaux pour le bétail.

PHOTOGRAPHIE.

Procédé de préparation de plaques négatives n'ayant pas de foyers lumineux irréguliers. Addition au brevet n° 73101, par Otto Magerstedt, à Berlin. — (Br. allemand M. 9730. — 20 avril 1894. — 28 mai 1894.

Objet du brevet. — Perfectionnement au procédé du brevet 73,101 pour la production de plaques photographiques sans foyers lumineux irréguliers, consistant à employer de la manière indiquée au dit brevet les matières colorantes suivantes :

1° Nitrodérivés du phénol, des crésols, de la résorcine ;

2° Nitronaphtols ;

3° Acides carboniques dérivés des composés 1 et 2;
4° Acides sulfoconjugués des mêmes composés.
Description. — Manque. (Voir le brevet principal: *Moniteur Scientifique*, Brevets 1893, p. 336.)

Procédé de préparation de colle de gélatine liquide, par EMILE WIESE, à Hambourg. — (Br. allemand W. 9719. — 16 janvier 1894. — 21 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une gélatine liquide spécialement applicable aux positifs photographiques, consistant à dissoudre de la gélatine et du chloral hydraté dans l'eau.

Description. — Notre procédé permet de préparer des solutions de gélatine liquides, se conservant bien et séchant très rapidement. On dissout (à chaud?) :

Hydrate de chloral	250 grammes.
Gélatine	400 —
Eau	1 litre.

Au bout de quarante-huit heures, la préparation est achevée. On la clarifie, s'il est nécessaire, par décantation. La gelatine ainsi préparée est d'excellent usage pour enduire les positifs photographiques, ainsi que pour protéger et conserver les préparations microscopiques.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE.

Procédé de préparation de composés borico-aluminiques contenant de l'acide tartrique et de l'acide tannique ou l'un de ces deux acides isolément, par M. LEUCHTER, à Berlin. — (Br. allemand L. 8567. — 22 décembre 1893. — 10 mai 1894.)

Objet du brevet.— Procédé de préparation de composés d'alumine contenant, d'une part de l'acide borique, de l'autre de l'acide tartrique ou de l'acide tannique, ou ces deux acides simultanément, consistant à produire du borate d'alumine par double décomposition entre deux sels appropriés, par exemple entre le borax et le sulfate d'alumine, l'alun, etc. On ajoute en même temps ou après coup l'acide tartrique ou l'acide tannique, dans des conditions convenables pour l'action chimique (dissolution, fusion, électrolyse), pour obtenir un borotannate insoluble, borotartrate ou boro-tanno-tartrate solubles d'aluminium.

Description. — Le précipité obtenu par double décomposition entre sulfate d'alumine et borax, d'après la réaction :

$$3\ Na^2Bo^4O^7 + Al^2\ (SO^4)^3 = 3\ Na^2\ SO^4 + Al^2\ (Bo^4O^2)^3$$

est lavé, jusqu'à ce que les eaux ne montrent plus la réaction de l'acide sulfurique.

On traite 1 partie de ce borate d'aluminium, supposé sec, par 1 partie d'acide tartrique à la température du bain-marie, en présence de 10 à 12 parties d'eau. Il se forme un boro-tartrate soluble que l'on purifie par filtration, et isole par évaporation dans le vide à une température de 30 à 40°C. Le sel ainsi obtenu est cristallin et facilement soluble dans l'eau.

Préparation du boro-tannate d'alminium. — On mélange :

Solution de 1 partie de tannin dans 4 parties d'eau.	5 parties.
Solution aqueuse de borax, 1 : 20	80 —

on verse le mélange en agitant, dans une liqueur préparée avec :

Sulfate d'aluminium	3 parties.
Eau	12 —

Le précipité qui se forme est recueilli, lavé sur filtre, et seché en couche mince à l'étuve.

Préparation du boro-tanno-tartrate d'aluminium.—En dissolvant 1 partie du boro-tannate précédent dans 10 parties d'une solution tartrique, contenant 12 parties d'acide cristallisé pour 100 parties d'eau, on obtient une dissolution que l'on filtre et évapore à sec, à basse température, de préférence dans le vide.

Ces produits doivent être employés à la préparation des cuirs.

CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA. — ESSENCES ET VERNIS.

Procédé de préparation de Tula, imitation d'argent russe, par RHEINISCHE GUMMI UND CELLULOÏD FABRIK, à Mannheim. — (Br. allemand R. 8620. — 3 mars 1894. — 10 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du Tula, imitation d'argent russe, consistant à mélanger à la nitrocellulose dissoute, dans une phase appropriée de sa fabrication, d'une part un corps ou une matière colorante noire à reflets brillants, et d'autre part une substance à éclat argentin comme l'essence d'Orient (écailles de poissons) ou des bronzes d'argent ou d'aluminium ; la masse obtenue est formée en feuilles qu'on enroule sur elles-mêmes et lamine de manière à obtenir des veines alternativement noires brillantes et argentées.

Description. — Pour imiter l'argent russe, nous employons comme véhicule la nitrocellulose travaillée suivant les procédés connus pour la fabrication du celluloïd. A la masse plastique nous incorporons une substance noire brillante, comme le graphite, par exemple. Une autre partie de la masse est malaxée avec du bronze d'argent, d'aluminium ou de l'argent de poisson. On associe les feuilles tirées en argent et en noir, de manière à obtenir, d'après les procédés habituels de la fabrication du celluloïd, des objets marbrés noir et argent.

Procédé de préparation d'une base de vernis et laques. Addition au brevet n° 68995, par MAX BECKER, à Berlin. — (Br. allemand B. 15713. — 7 février 1894. — 21 mai 1894.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet n° 68925 pour la préparation d'une base de vernis et laques, consistant à remplacer la solution de borax employée pour dissoudre la cire végétale à l'ébullition, par des dissolvants alcalins ou acides, comme l'acide acétique, les sels ammoniacaux, les alcalis.

Description. — Les solutions de cire végétale dans les réactifs sus-indiqués sont plus limpides que celles dans le borax. En général, elles sont aussi plus chargées ; c'est ainsi qu'avec le carbonate d'ammoniaque, on obtient des solutions à 1 partie de cire végétale pour 4 parties de véhicule.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS.

Procédé de préparation d'un extrait de substances tanniques, empêchant les incrustations des chaudières et dissolvant les incrustations existantes, par O. Lauffer, à Berlin. — (Br. allemand L. 8201. — 3 juillet 1893. — 21 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un extrait à base de substances tanniques, empêchant les incrustations des chaudières, contenant environ 24 0/0 de tannin sous forme hydroxylée (?), consistant à faire bouillir des matériaux tannants, comme l'ecorce de pin, de chêne, de châtaignier, avec de l'ammoniaque, et à soumettre l'extrait obtenu à la fermentation lactique, ou bien à pratiquer l'extraction en vase clos sous pression, et à faire fermenter ensuite.

Description. — A l'extrait brut de substance tannante, on ajoute environ 1 0/0 d'ammoniaque à 25 0/0, ou de solution de même concentration de carbonate d'ammonium. L'extrait doit au préalable être débarrassé d'écumes et filtré, enfin étendu à 3°Bé, ou ramené à cette concentration par addition d'un extrait riche. La liqueur étant tiède à 30°C environ, est ensemencee avec une culture de ferment lactique — fromage pourri — ou fonds d'une fermentation précédente.

Après 1 à 2 jours, l'extrait commence à fermenter, et toutes les matières sucrées de l'extrait, ainsi qu'une partie des matières azotées se detruisent, en formant des acides qui se combinent à l'ammoniaque.

On peut, au lieu de faire bouillir les substances tannantes avec de l'ammoniaque, les extraire à l'eau pure sous pression. Dans ce cas, on ajoute à la liqueur une certaine quantité de craie ou d'un autre sel alcalin, pour neutraliser les acides engendrés par la fermentation.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS.

Procédé de préparation de scories riches en acide phosphorique dans le procédé de déphosphorisation Thomas, par addition de phosphates naturels ou artificiels riches en chaux, par E. Dietz, à Rotterdam. — (Br. allemand D. 6208. — 5 mars 1894. — 24 mai 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de scories riches dans le procédé de déphosphorisation Thomas, consistant à ajouter aux substances basiques ordinairement employées — ou à leur substituer entièrement — des phosphates de chaux basiques, naturels ou artificiels, les premiers étant au préalable calcinés, au besoin moulus, et formés en blocs de grosseur convenable.

Description. — Comme phosphates artificiels, on emploiera de préférence des scories phosphatées très calcaires, comme celles que fournit le procédé Siémens-Martin. On introduit les scories fondues ou solidifiées, mais encore très chaudes, dans le convertisseur. Les phosphates naturels sont ajoutés bruts ou moulus.

Traitement de phosphates d'aluminium et de fer hydratés pour la préparation d'engrais, par A.-W.-Goodale, à Waltham, et M.-W.-A. Spring, à Portland. — (Br. allemand G. 8067. — 20 mars 1893. — 7 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour rendre solubles dans le citrate d'ammoniaque les phosphates de fer et d'aluminium, consistant à chauffer indirectement ces phosphates à une température inférieure à 350°C. jusqu'à parfaite élimination de toute l'eau de constitution, et à refroidir ensuite brusquement le produit.

Description. — Dans un récipient chauffé, par exemple, par des gaz de générateur, et disposé de telle manière que la chaleur puisse y être également répartie et réglée, on charge les phosphates naturels hydratés de fer et d'aluminium. La chaleur appliquée ne doit pas dépasser certaines limites, sinon la solubilisation de l'acide phosphorique reste incomplète. Ces limites sont d'ailleurs variables d'un phosphate à l'autre : 1° à cause des proportions différentes des bases fer et alumine ; 2° à cause de la teneur en eau qui va de 16 0/0 et au-dessous jusqu'à 25 0/0 et plus ; 3° en raison enfin de la présence de corps étrangers. Dans la majeure partie des cas, la température convenable est voisine de 325°. D'ailleurs, il est facile de ne pas dépasser la température voulue, en chauffant très progressivement et en plaçant de temps à autre sur le trajet des gaz dégagés une plaque de métal ou un corps froid quelconque, à la surface duquel se condense en buée la vapeur d'eau dégagée. Lorsque la buée cesse de se produire, indice du dégagement complet de l'eau d'hydratation, on interrompt aussitôt le chauffage.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. THABUIS.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES.

Matières colorantes azoïques tirant directement sur coton, par la SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Dobler. — (Br. 233732. — 30 octobre 1893. — 22 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes azoïques, au moyen des acides α_1-amido-α_4-napthol-α_3-sulfonique, α_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfonique, α_1-amido-α_4-naphtol-α_2-β_3-disulfonique, β_1-amido-α_3-naphthol-α_1-β_4-disulfonique, consistant : 1° à combiner le dérivé tétrazoïque de la benzidine, de ses analogues ou homologues avec deux molécules d'un de ces acides amido-naphtolsulfoniques ; 2° à combiner les dérivés tétrazoïques de la benzidine, de ses analogues ou homologues, avec une molécule de l'un, et une molécule de l'autre de ces acides; 3° les dérivés tétrazoïques de la benzidine, de ses analogues ou homologues avec une molécule de l'un des acides ; 4° à copuler le dérivé intermediaire (3) avec une amine, un phénol, etc. ; 5° les produits (4) avec une molécule des acides amidosulfoniques en question.

Colorants bleus disazoïques au moyen de la naphtylènediamine (1 :5), par la SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par Blétry. — (Br. 233883. — 6 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants disazoïques, consistant à faire agir sur une molécule de naphtylènediamine : 1° des molécules d'un diazoïque ; 2° à faire réagir les disazoïques précédents en solution alcaline, sur une seconde molécule de diazoïque.

Description. — On dissout 23 kilogr. de chlorhydrate de naphtylènediamine dans 600 litres d'eau, puis, après refroidissement, on additionne de 19,6 de sulfanilate de sodium, 50 kilogr. d'acide chlorhydrique à 27 °/₀, 400 litres d'eau, et on diazote avec 7 kilogr. de nitrite de soude. La matière colorante se produit immédiatement, et la réaction est terminée en 12 et 24 heures. Aussitôt qu'une tâte ne dégage plus d'azote à l'ebullition, on ajoute une solution de 120 kilogr. de carbonate de soude calciné, dans 1,000 litres d'eau, on refroidit à 5°, et on ajoute lentement en remuant, à la solution diazoïque ainsi obtenue 24 k. 5 de naphtionate de soude, 50 kilogr. d'acide chlorhydrique à 27 °/₀, 1,000 kilogr. d'eau, 7 kilogr de nitrite de soude. La solution rouge vire au bleu, et le disazo est en partie précipité. On remue 24 heures, jusqu'à ce qu'une tâte ne dégage plus d'azote à l'ébullition, puis on précipite par le chlorure de sodium. C'est une poudre noire bleuâtre facilement soluble en bleu dans l'eau.

Procédé pour obtenir des matières colorantes octo-azoïques teignant les fibres végétales sur bain alcalin, par LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES PRODUITS CHIMIQUES D'ARGENTEUIL, rep. par Brandon. — (Br. 233891. — 7 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants octo-azoïques de la formule

$$\begin{matrix} R^1 - Az = Az \\ R^2 - Az = Az \end{matrix} \Big\rangle \text{Benzidine} \Big\langle \begin{matrix} Az = AzR^3 \\ Az = AzR^4 \end{matrix}$$

Dans laquelle R^1, R^2, R^3, R^4 représentent des amines de phénols amidés ou sulfonés éthérés, ou non, ou les dérivés ou non de l'amidoazobenzol et de l'amidoazonaphtaline. Ce procédé consiste à faire réagir sur une molécule de chlorhydrate de benzidine, de tolidine, de dianisidine, etc., 2 molécules d'une amine diazotée ou d'un phénol amidé diazoté, etc. Sur les diazos ainsi obtenus, on fait réagir, en solution acide, 2 molécules de nitrite de soude, et on copule le diazo ainsi formé avec 2 molecules d'une amine ou d'un phénol, ou une molécule d'une amine ou d'un phénol, ou leurs sulfo ou leurs éthers; on précipite ensuite la matière colorante par le chlorure de sodium, ou par un acide minéral, puis on la purifie à la manière ordinaire

Description. — EXEMPLE : Dans 100 litres d'eau, on dissout 13 kil. de chlorhydrate d'aniline, ou une quantité équivalente (une molécule) de sulfanilate de sodium; puis, on fait couler dans cette solution acidulée 15 kil. d'acide chlorhydrique ordinaire, et 6 kil 900 de nitrite de soude en solution. Le diazobenzol ainsi obtenu est coulé dans une dissolution froide de 9 kil. 200 de benzidine alcaline ou acide, suivant le cas. On brasse pendant 6 heures, puis on ajoute 6 kil. 900 de nitrite de soude; puis on verse le mélange dans une solution alcaline de sulfanilate de sodium ou de phenol, ou une solution acide d'une amine ou d'une amine substituée. On agite 10 heures, puis on ajoute 10 0/0 du volume total de sel marin, on filtre pour recueillir la matière colorante.

Production de nouvelles matières colorantes hexazoïques dérivées des composés intermédiaires, résultant des composés tétrazoïques par la combinaison avec les éthers du m-amido-p-crésol, par LA SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par Coppin. — (Br. 233901. — 7 novembre 1893. — 26 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les tétrazoïques dérivés d'une molécule de benzidine, tolidine, éthoxybenzidine, et des éthers du diamidodiphénol, avec une solution aqueuse d'une ou 2 molécules d'éther (méthylique ou éthylique), du chlorhydrate de m-amido-p-crésol en présence d'acétate de soude, sur une molécule ou deux de nitrite de soude. On obtient ainsi des diazoïques qui, copulés avec des naphtols, amidonaphtols, ou leurs dérivés sulfonés ou carboxylés, donnent des hexa ou des octo-azoïques.

Description. — Exemple : 4 k. 6 de benzidine (5,29 de tolidine, ou 5.7 d'éthoxybenzidine, ou 6,1 de dianisidine) sont dissous dans 7 k. 5 d'acide chlorhydrique ordinaire et 40 litres d'eau. On ajoute, après refroidissement, 7 kil. 5 d'acide chlorhydrique. 15 k. 3 d'une solution de nitrite à 22,5 pour cent. On filtre, et on mélange avec 37 litres 5 d'une dissolution de 9 k. 1 0/0 de chlorhydrate de méthyl-m-amido-p-crésol. On fait couler dans le liquide 40 litres d'une solution d'acétate de soude à 20 0/0. Le produit se sépare en aiguilles, ce corps contenant, en dehors d'un groupe diazo libre, un amido-groupe facilement diazotable qui, par addition de 3 kil. d'acide chlorhydrique, et 7,65 de solution de nitrate à 22,5 0/0, est diazoté. Pour obtenir des colorants, on ajoute 19,2 d'acide dioxynaphtaline-sulfonique à 81 0/0, qui donne une matière colorante bleu-noir intense, solide à la lumière.

Procédé de production de nouvelles matières colorantes basiques de la série des Indulines et leurs sulfo. — Cert. d'addition au brevet pris le 7 juillet 1892, par la Société Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. 222863. — 30 octobre 1893. — 20 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes basiques induliniques, consistant à condenser le phénanthrènequinone avec les orthodiamines aromatiques monosubstituées de la série du benzol, ou avec les dérivés de ces ortho-diamines monosubstituées. Les produits sont caractérisés par la présence d'un radical alcoylé ou phénylé lié à l'azote azinique.

Description. — Exemple : *Préparation d'un colorant rouge par condensation de la phénanthrènequinone avec la monométhyltriamidotoluol.* — On chauffe au bain-marie un mélange de monométhyltriamidotoluol, 15 kil., phenanthrènequinone 20 kil., acide acétique glacial, 60 kil. On arrête l'opération quand toute la quinone est dissoute, et que la coloration n'augmente plus d'intensité. On ajoute alors 10 kil. d'acide chlorhydrique à 30 0/0, et l'on verse dans 20 fois son poids d'eau chaude. Après refroidissement, on filtre et précipite par le chlorure de zinc. On purifie par une dissolution, et reprécipite par le chlorure de zinc. Ce colorant se dissout en rouge dans l'eau, et donne un précipité bleu par les alcalis. On obtient un colorant jaune en employant la monométhyltoluylènediamine, et en opérant comme ci-dessus. On peut remplacer cette diamine par l'amidodiphénylmétaphénylène diamine, qui donne un colorant jaune.

Matières colorantes nouvelles allant du violet bleu au bleu vert. — Cert. d'add. au brevet pris le 28 janvier 1893, par Durand-Huguenin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 277509. — 31 octobre 1893. — 23 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à des températures convenables les dialkylamidobenzolsulfoconjugués, disulfoconjugués, ou polysulfoconjugués, avec l'acide gallique, l'éther méthylgallique, l'acide gallamique ou ses homologues supérieurs, ou les gallonaphtylamides, en employant des dissolvants convenables, et en transformant éventuellement en sel le produit de la réaction.

Description. — Exemple : 10 kil. d'acide gallique, 17 de diméthylamidoazobenzolmonosulfonate de sodium, 180 kil. d'acide acétique, et 5 kil. d'acide muriatique sont chauffés au bain d'huile à 120°, jusqu'à ce qu'une tâte ne révèle plus la présence de l'acide dimethylamidoazobenzolsulfonique. On verse directement le produit dans l'eau ; la matière colorante se sépare par filtration, on la lave. On redissout dans l'eau alcoolisée, puis on récupère le sel par évaporation à siccité, ou encore on précipite la matière colorante par un acide. Elle teint en bain acide la laine non mordancée, la soie en bleu violacé, et la laine chromée en bleu vert.

Production de nouveaux composés pouvant servir à préparer des combinaisons diazoïques et leur application à la fabrication des matières colorantes, par la Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 234029. — 13 novembre 1893. — 2 février 1894).

Objet du brevet. — Le procédé consistant à former une matière colorante azoïque sur la fibre textile, présente énormément de difficultés. C'est pour obvier à ces difficultés que l'on propose le procédé suivant : Par l'action du nitrite de soude sur une solution acide de paranitraniline, on obtient la combinaison diazoïque de cette dernière. Cette combinaison est très instable, mais peut être transformée par l'action des alcalis caustiques, en une combinaison extrêmement stable. La séparation de ce corps est très facilitée (surtout en employant la soude caustique) par le peu de solubilité de la nouvelle combinaison dans les solutions alcalines, ainsi que par sa grande tendance à cristalliser. Le corps obtenu, facilement soluble dans l'eau pure, est le sel de soude d'une nouvelle combinaison n'ayant plus aucune ressemblance avec le produit diazoïque de départ. Ainsi, une solution aqueuse du nouveau produit ajoutée à une solution de β-naphtol, ne donne pas trace de matière colorante. Des recherches ultérieures ont montré que le nouveau produit n'est autre chose que le sel de soude de la nitrosamine de la paranitraniline, la paranitrophénylnitrosamine. L'iodure de méthyle le transforme en nitrosamine de la paranitromonométhylaniline. Ce qui permet d'attribuer la formule suivante au sel de soude de la nouvelle combinaison :

$$AzO^2 - C^6H^4 - \overset{-\,Na}{Az} - Hz = O$$

qui, à l'état cristallisé, retient encore une molécule d'eau de cristallisation.

Une solution aqueuse laisse déposer, par addition d'acide, la nitrosamine à l'état libre ; cette dernière ne possède qu'une stabilité relative.

La combinaison diazoïque de la paranitraniline n'est pas la seule à posséder la propriété de se transformer, si on l'ajoute à un excès d'une solution étendue de soude caustique, en un composé stable ne montrant plus aucune des réactions des combinaisons diazoïques.

Cette propriété est partagée par beaucoup d'autres amines aromatiques primaires, dont le carac-

tère basique est affaibli par l'entrée d'un ou de plusieurs groupes acides, tels que les groupes nitré ou halogéné, ou par l'entrée de deux ou plusieurs de ces radicaux. Dans quelques cas, un seul groupe suffit, dans d'autres, il en faut plusieurs. Ainsi, l'entrée d'un groupe nitré dans une base suffit pour rendre cette dernière apte à la transformation décrite, tandis que si ce sont des groupes halogénés, il en faut plusieurs.

Les sels ci-dessus décrits des nitrosamines des amines primaires se prêtent tout particulièrement à la préparation des matières colorantes azoïques correspondantes. Si l'on ajoute à une solution aqueuse du sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine, une certaine quantité d'acide acétique, ou d'un acide minéral, dans des proportions moléculaires de 1 pour 1, il se sépare un précipité formé de petits cristaux brillants jaune soufre.

Ce précipité n'est pas la combinaison diazoïque de la paranitraniline, mais une combinaison isomère, la paranitrophénylnitrosamine à l'état libre. Cette dernière se dissout facilement dans la soude caustique étendue, avec une couleur jaune. Elle ne se combine pas plus aux phénols en solution alcaline que ne le fait son sel de soude, et ne présente pas la grande stabilité de ce dernier. En ajoutant, par contre, une plus grande quantité d'acide acétique, ou mieux d'acide minéral, tout entre en solution peu à peu, avec formation de la combinaison diazoïque de la paranitraniline.

Description. — Préparation du sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine. — Une solution diazoïque à 10 °/₀ environ, preparée d'après les procédés ordinaires, au moyen de 130 kil. de paranitraniline, est ajoutée, en remuant constamment, à une solution chaude de 8.000 kil. de soude caustique à 18 °/₀. La solution obtenue laisse déposer par refroidissement le sel de soude de la nouvelle combinaison, sous forme d'aiguilles jaunes. On filtre, presse et purifie, en dissolvant dans 700 litres d'eau chaude d'où le sel de soude cristallise par refroidissement en aiguilles bien formées. Ce qui reste dans les eaux-mères peut être complètement précipité par le sel marin. Si l'on remplace la soude par la potasse, on obtient le sel de potasse un peu plus soluble que ce dernier, et donnant des cristaux encore plus beaux.

De même, on obtient le sel de baryte. On prépare le sel de chaux au moyen d'un lait de chaux. On peut aussi préparer les sels doubles de décomposition au moyen de celui de soude. En pratique, il n'est pas nécessaire de préparer les sels de la nitrosamine bien cristallisés, car plus ou moins bien cristallisés, ils se conservent absolument. Dans ce cas, on verse la solution diazoïque de la paranitraniline dans une solution froide de soude caustique à 24° Bé., de façon à ce qu'à la fin de l'opération, il y ait encore un excès d'alcali. On précipite par le sel marin, on filtre et presse.

La transformation complète de la combinaison diazoïque en nitrosamine se fait presque instantanément ; on reconnait qu'elle est terminée, lorsqu'une tâte mélangée à une solution alcaline de β-naphtol ne donne pas de matière colorante, même au bout d'un certain temps de repos.

Pour la préparation de la paranitrophénylnitrosamine ou de ses sels, il n'est pas nécessaire d'employer de la paranitraniline pure; elle peut contenir une assez grande quantité d'un mélange des combinaisons ortho et méta. La séparation des isomères est des plus faciles, en suivant la méthode ci-dessus, grâce à la grande solubilité des combinaisons analogues ortho et méta.

La transformation en nitrosamine des combinaisons diazoïqnes d'autres amines primaires contenant des groupes d'acides, se fait de la même façon que nous l'avons décrit pour la paranitraniline. La séparation des nitrosamines formées se fait suivant les conditions de solubilité.

Transformation du sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine en nitrosamine libre.

On dissout : 10 kilogrammes de sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine dans 250 litres d'eau froide, puis on ajoute 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique dilué (contenant 6 0/0 de HCL) La nitrosamine se sépare aussitôt, on filtre, on lave à l'eau froide. On l'emploie à l'état humide pour la préparation des différents sels du nitrodiazobenzol.

Transformation du sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine, ou de cette dernière en combinaison diazoïque. —On dissout 10 kilogrammes de sel de soude de la paranitrophénylnitrosamine dans 250 litres d'eau froide, puis on ajoute 90 kilogrammes d'acide chlorhydrique (contenant 6 0/0 de HCL). La nitrosamine, qui se sépare d'abord, rentre peu à peu en solution, en même temps que la transformation en combinaison diazoïque s'opère. La transformation est complète, quand un échantillon filtré donne un résidu qui ne produit plus de coloration jaune par addition de soude étendue. Si la présence de la nitrosamine ne se laisse plus déceler, ou si la solution est devenue entièrement claire, la transformation en diazoïque est complète. On peut remplacer les 10 kilogrammes de sel de soude de la nitrosamine, par la quantite correspondante de nitrosamine libre que l'on tient en suspension dans 250 litres d'eau froide, puis l'on opère comme ci-dessus.

La rapidité de la transformation de la nitrosamine en diazoïque, est correspondante à la quantité d'acide employée. On l'active par élévation de température, mais on doit agir prudemment car, comme on le sait, les diazo montrent d'autant moins de stabilité que la température est plus élevée. L'addition d'une petite quantité de nitrite de soude (1 0/0 du poids de la nitrosamine employée) exerce un effet favorable, quant à la rapidité de la transposition.

Procédé de production de nouvelles matières colorantes rouges et jaunes qui teignent le coton non mordancé, par condensation de la benzidine ou de ses homologues avec l'acide paranitrotoluolsulfonique.— Cert. d'add. au brevet pris le 19 janvier 1893, par la Société Rod Geigy, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 227271. — 11 novembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes, consistant à faire réagir les diazocomposés des produits de condensation de la benzidine, du diamidodiphényletolyle, ou de la tolidine, avec l'acide paranitrotoluolsulfonique, sur l'acide salicylique, les acides cresotiniques, les sulfoconjugués de la naphtylamine et des amidonaphtols.

Description. — 45 kilogrammes du produit de condensation de la benzidine avec l'acide p.-nitrotoluolsulfonique,sont dissous dans 450 litres d'eau bouillante ; ensuite, on ajoute à la solution refroidie 200 kilogrammes de glace, 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique,et 6 kilogrammes de nitrite. On fait couler le diazo dans 12 kilogrammes d'acide salicylique, et 30 kilogrammes de lessive de soude caustique à 40° B., dissous dans 200 litres d'eau. Après 12 heures de repos, on fait bouillir, et l'on sépare la matière colorante par le chlorure de sodium. Elle teint le coton non mordancé en jaune orangé.

Procédé de préparation d'acide anthracènesulfonique par sulfonation directe de l'anthracène. — Cert. d'add. au brevet pris le 20 janvier 1893 par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune (Invention Chapuis). — (Br. 227296. — 13 novembre 1893. — 2 février 1894.)

Objet du brevet. — Substitution des bisulfates alcalins à l'acide sulfurique,à une température de 125 à 135°.

Procédé de préparation de matières colorantes tirant directement sur coton. — Cert. d'add. au brevet pris le 22 juin 1893 par la Société Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — (Br. 231037. — 6 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner une molécule des dérivés tétrazoïques de la benzidine ou de ses analogues,en ordre quelconque avec : 1° les dérivés carboxylés ou sulfonés des naphtols, les acides dioxynaphtoïques et naphtolsulfoniques, et une molécule de p.-xylidine, o. ou m.-amidophénoléther, o. ou m.-amidocrésoléther ; 2° une molécule d'acide, naphtol, naphtylamine, amidonaphtol,dioxynaphtaline, mono ou poly-sulfonés des acides naphtol, carboxyliques, etc., et une molécule d'aniline ou d'o.-toluidine. Par diazotation de ces colorants sur fibre, et leur copulation avec des chromogènes,phénols, naphtols, amines, on obtient des nuances variant du rouge bleuâtre au bleu,-brun, et noir.

Procédé de fabrication de couleurs acides bleues de la série du triphénylméthane, par la Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Bonnet. — (Br. 234576. — 5 décembre 1893. — 26 février 1894.)

Objet du brevet.—Procédé consistant à chauffer des proportions moléculaires égales de diméthyl ou de diéthylaniline, de monoéthyl ou monométhyltoluidine et de métaoxybenzaldehyde, en présence d'agents de condensation, pour obtenir de nouveaux dérivés trialkylés asymétriques du diamidodiphényltolyl-m.-oxyphénylméthane qui, par sulfonation et oxydation, donne des bleus acides de grande valeur technique.

Ces colorants sont franchement bleus sur laine et sur soie, et ne verdissent pas à la lumière artificielle.

Description.— Exemple : 12 kilogrammes 2 de méta-oxybenzaldéhyde, 12 de diméthylaniline, 12 de monométhylorthotoluidine, 50 d'acide muriatique, 16 d'acide sulfurique à 66°, sont chauffés douze heures au bain-marie,dans un récipient de fonte émaillée. On neutralise exactement, et on chasse les huiles non attaquées par la vapeur, on lave à l'eau chaude, et l'on sèche à 100°. La base ainsi obtenue est sulfonée. 10 kilogrammes sont dissous à 60° dans 40 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° et, après dissolution, on ajoute 10 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 24 °/₀ d'anhydride,jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve dans l'acétate de soude. On verse dans 200 litres d'eau,et on transforme en sel calcaire. On oxyde avec du peroxyde de plomb ou de manganèse, ou de l'acide chromique en quantité théorique. La dissolution obtenue est, par exemple, oxydée par 2 kilogrammes 08 de bichromate de sodium, en présence de 6 kilogrammes d'acide sulfurique.

Ce colorant est soluble dans l'eau.

Préparation de matières colorantes tirant sur mordants, par la Société dite Actien-Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 234582. — 5 décembre 1893. — 26 février 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de produits de condensation,en faisant réagir les orthoquinones ou leurs acides sulfoconjugués sur les dérivés mono ou dialkylés contenant un groupe amidé libre de la paraphénylènediamine et ses homologues, avec ou sans addition d'un agent oxydant convenable.

Description. — Exemple : 13 kilogrammes 6 de diméthylparaphénylènediamine, à l'état de monochlorhydrate,sont dissous dans 100 litres d'eau. On ajoute en remuant bien 27 kilogrammes 6 de sel de potasse de l'acide β-monosulfonique de l'α-β-naphtoquinone. Une grande partie du produit de condensation se sépare sous forme d'un précipité bleu. Pour obtenir un plus grand rendement, on peut employer des agents oxydants convenables. Par exemple, en chauffant la solution alcaline quelque temps en présence de l'air, le produit intermédiaire est précipité par addition de sel marin. Le corps est une poudre bleue soluble dans l'eau en gris violet. La couleur ne change pas par les alcalis; l'acide chlorhydrique la dissout en jaune, l'acide sulfurique en brun jaune.

Pour transformer le produit de condensation en un colorant bleu, on traite, par exemple, 25 kilogrammes du produit en question par 12 kilogrammes de fleur de soufre dissous dans 250 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 30 °/₀ d'anhydride. Ce mélange est bien remué pendant douze heures ; pour achever la réaction, on chauffe encore pendant peu de temps à 30°-40°, puis on précipite dans l'eau glacée,et on chauffe ensuite à l'ébullition. La matière colorante se précipite sous forme d'une poudre bleue. On filtre, on dissout dans les alcalis caustiques; on filtre de nouveau pour séparer le soufre en excès, puis on précipite par le sel marin.

MÉTALLURGIE. — FER ET ACIER.

Trempe des plaques de blindage sur une seule face, simultanément par immersion et par jets, par Cholat et Armet, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 233992. — 11 nov. 1893. — 30 janvier 1894.)

Procédé métallurgique applicable aux oxydes métalliques réductibles par le charbon, par Imbert. — (Br. 234349. — 27 novembre 1893. — 10 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange de houille menue, telle que celle qui sert pour la fabrication du coke, avec l'oxyde métallique à traiter, réduit à l'état pulvérulent. On obtient ainsi un coke particulier imprégné de métal, l'action réductrice du carbone et des gaz réducteurs s'étant exercée sur l'oxyde pendant la transformation de la houille en coke. Ce coke métallisé constitue un produit nouveau industriel dont le métal pourra être séparé partous les moyens connus.

Description. — Ainsi, par exemple, soit à traiter de l'oxyde de fer. La houille menue et l'oxyde de fer pulvérulent sont mélangés aux fondants ordinairement réclamés par la nature de la gangue du minerai. Le mélange est chauffé dans des fours de carburation. Les proportions relatives du mélange ainsi traité sont déterminées dans chaque cas particulier par la nature de la houille et du minerai, en donnant toujours au poids de la houille une valeur suffisante pour obtenir un coke solide et bien formé. Cette proportion peut varier de 700 à 1 400 kil. de houille par tonne du métal contenu dans la proportion du minerai. Le coke métallisé sortant de ces fours peut être envoyé directement dans un cubilot de fonderie, et on recueille alors de la fonte, dont la composition chimique est sensiblement différente de celle des fontes actuelles. On peut charger directement cette fonte dans un four à puddler ou dans un four Martin, pour obtenir rapidement, soit du fer brut, soit de l'acier fondu.

Procédé de fabrication de peinture protégeant ces métaux contre la rouille, par Brocher, rep. par Marchand. — (Br. 234260. — 23 novembre 1893. — 13 février 1894.)

Objet du brevet. — Préparation d'un mélange pour empêcher la rouille des métaux, composé de poudre de zinc, de carbonate de chaux et de matières polissantes, telles que le tripoli ou autres. On ajoute ensuite cette poudre à du savon de potasse en solution alcoolique.

Description. — On commence par mélanger d'abord les matières solides, poudre de zinc, carbonate de chaux et tripoli, puis on fait une solution alcoolique de savon de potasse, marquant 0,925 de densité. Les proportions du mélange sont ;

Poudre	1 partie
Savon de potasse en solution alcoolique.	52 parties

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC

Procédé de vernissage en toute couleur par immersion d'objets et en particulier d'articles en métal, en os et en celluloïd, par Perl, rep. par Danzer. — (Br. 233727.) — 30 octobre 1893. — 22 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de vernissage en couleur, consistant à tremper les objets dans un bain d'alizarine plus ou moins chargé.

Description. — Les objets séchés à fond, bien chauffés et secoués, sont immergés dans un bain ne contenant aucune matière grasse, et constitué par une solution de matière colorante végétale, des colorants d'aniline ou d'alizarine, dissous dans les alcools forts, éthylique, méthylique, amylique, les acétates d'éthyle d'amyle, ou l'acétone.

Description — Ainsi, pour obtenir un or feu d'une grande résistance, on prend 100 grammes d'alizarine dissous dans 100 litres d'alcool absolu ; pour obtenir des teintes plus foncées, on peut ajouter une petite quantité de soude, environ 20 grammes par litre de bain colorant.

Procédé détruisant les causes d'inflammation spontanée électrique de la benzine, par la Société Schutte Landsberg et Cᵉ, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 233748. — 31 octobre 1893. — 22 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour empêcher l'inflammation spontanée électrique de la benzine, consistant à additionner la benzine d'un oléate en petite quantité, seul ou en dissolution, environ 1/1000.

Description. — On fait dissoudre 1 kilogr. de soude ou de potasse dans 4 kilogr. d'alcool, on ajoute environ 100 centimètres cubes de cette solution à 175 c. cubes d'oleine, et l'on chauffe le mélange. On peut étendre cette solution, en ajoutant 250 grammes de tetrachlorure de carbone, de benzène, etc., ou autres dissolvants à 1000 p. de cette solution ; et l'on additionne à la benzine.

Procédé pour prévenir la combustion spontanée des hydrocarbures liquides employés dans les lavoirs chimiques ou industries analogues, par Richter, rep. par Blétry. — (Br. 233802. — 2 novembre 1893. — 25 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour empêcher l'inflammation spontanée des hydrocarbures, consistant dans l'addition de sels à acides gras au carbure.

Nouveau procédé de solidification du pétrole et du naphte, par Dardel et Bécoulet, rep. par Fayollet. — (Br. 233816. — 3 novembre 1893. — 25 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de solidification du pétrole, du naphte, etc., consistant à émulsionner ces huiles dans un savon de résine, et à additionner de substances combustibles.

Description. — On prend :

Huile de naphte	60 à 70 %
Savon de résine	10 à 15 %

Pommes de pin........................... 19 à 15 %
Soude.. 1 %
Noir de fumée............................ 10 1 1/2 %

On fait des briquettes ou allume-feux.

Procédé d'extraction de la gutta-percha des sapotacées et autres arbres ou bois produisant cette gomme, également applicables à l'extraction du caoutchouc, par Arnaud et Houseal, rep. par Brandon. — (Br. 233982. — 11 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé mécanique d'extraction de la gutta-percha, consistant à soumettre les matières premières à l'action de l'eau, puis à recueillir les parties contenant la gutta-percha, et à les soumettre à une persilleuse ou autre appareil.

Description. — On soumet la matière première, qu'elle soit verte ou sèche, bourgeons, brindilles, bois réduit en morceaux convenables, à l'action d'une déchiqueteuse et d'un courant d'eau soit froide, soit chaude, ou alternativement froide et chaude, de manière à la réduire mecaniquement en une masse plus ou moins finement broyée. Pour recueillir la gutta de cette masse, on jette cette dernière dans une masse d'eau considérable, puis on recueille les cellules à gutta qui s'élèvent à l'état d'écume à la surface de l'eau; lorsque l'on a recueilli une quantité suffisante de cette écume, on la pétrit à la main ou mécaniquement, afin d'en former une pâte que l'on soumet à l'action de persilleuses ou autres appareils.

Colle bitumée, dite « Colbit, » par Blanc, cours Jullien, 2, à Marseille (Bouches-du-Rhône.) — (Br. 234504. — 5 décembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger à parties égales du goudron bien chauffé et du plâtre. Le produit se prend par refroidissement; il suffit d'y ajouter à chaud du goudron pour le liquéfier.

Procédé pour enlever l'odeur au pétrole et autres hydrocarbures et en obtenir un produit industriel nouveau, par Tempère, rep. par Chassevent. — (Br. 234523. — 4 décembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de désodorisation du pétrole, consistant à y ajouter de l'acétate d'amyle.

Description. — On ajoute pour cela 10 grammes d'acétate d'amyle par litre de pétrole.

Procédé pour épurer et clarifier les gommes, colles et autres produits analogues, par Demoussy, ingenieur-chimiste à Levallois-Perret, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234782. — 13 décembre 1893. — 16 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des gommes, gélatines, colles, etc., par addition d'un fluorure alcalin dans la proportion de 1/4 à 2 %.

Description. — Exemple : De la gomme arabique ou quelconque, de variété Sénégal, en solution, est additionnée de fluorure d'ammonium, dans la proportion de 1 %. Il se produit un précipité formé par la matière ligneuse, la solution devient limpide, et acquiert un pouvoir gommant plus énergique, avec l'avantage de sécher rapidement.

Pâte ou composé perfectionné pour nettoyer des objets faits en diverses matières, par Baerlein et Dreyfus — (Br. 235093. — 26 décembre 1893. — 16 mars 1894.)

Objet du brevet. — Préparation d'une pâte à base de benzine et de kaolin, pour enlever les taches grasses sur les objets.

Description. — On prend 250 grammes de kaolin bien sec ou autres substances analogues, 550 grammes de benzine, on forme une pâte, et on l'étend sur l'objet à nettoyer, on laisse sécher, puis on brosse (1).

Nouvelles substances pour remplacer le caoutchouc, la gutta, les cuirs et les vernis, par Nobel, rep. Armangaud jeune. — (Br 235829. — 26 janvier 1893. — 16 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'application de nouveau dissolvants à la cellulose, de maniere à obtenir des substances plus ou moins élastiques pouvant se substituer au caoutchouc. Les dissolvants employés sont les suivants :

Description. — On mélange :

1°) Nitrocumol..................... 5 parties
Mononitronaphtaline....... 3 —

2°) Nitrocymène.............. 1 partie
Nitrocumol................ 1 —
Nitronaphtaline (mono).... 1 —

3°) Bromocamphre.

4°) Chlorobromotoluène.

5°) Chloro ou bromonitrocamphre.

6°) Huile de savon de résine nitrée. 1 partie
Nitrocumol........................ 1 —
Nitromonobromonaphtaline..... 1 —

7°) Bromotoluène..................... 1 partie
Monobromonaphtaline.......... 2 —
Nitrocumol........................ 2 —
Huile de savon de résine nitrée. 2 —

En dissolvant dans un des composés, ou dans un de ces mélanges, de 15 à 30 % de son poids de nitrocellulose, on obtient une masse très élastique et ressemblant à s'y méprendre à du caoutchouc. En employant 30 à 40 %, la matière se rapproche des qualités de la gutta-percha et même du cuir; on en peut faire aussi des vernis.

(1) Ce procédé est connu depuis longtemps. On peut remplacer la benzine par du pétrole, de l'éther et le kaolin par de la terre à foulon ou terre de Sommières, ou bien encore par du carbonate de chaux, de magnésie, ou de la magnésie.

Procédé d'extration de la colle de la gélatine des os, par Gello Julius, fabricant à Neumichl-Houborn, et Dr Max Schrœder, chimiste à Dusseldorf, rep. par Faber. — (Br. 235881. — 29 janvier 1894. — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colle et de gélatine des os, par traitement des os par voie sèche, avec l'anhydride sulfureux pur ou dilué par d'autres gaz.

Description. — Les os sont séchés à l'air ou légèrement humectés, puis on les place dans des appareils clos, et on les traite par l'anhydride sulfureux, de manière à faire absorber cet acide sans décomposition du phosphate tribasique des os, en combinaisons qui sont la plupart également insolubles dans l'eau, et qui correspondent, quant à leur composition, à un phosphate tribasique et à un monosulfite ;

2° On decompose par l'eau bouillante ou la vapeur les os traités selon la manière indiquée ci-dessus, et dont la structure a été désagrégée par la réaction chimique. On a ainsi :

a) Une solution acide de gélatine avec un peu de bisulfite et de monophosphate.

b) Un résidu consistant principalement en phosphate bibasique de calcium et de monosulfite, et de phosphate tribasique et de substances organiques.

3° On neutralise la solution (*a*) au moyen d'un lait de chaux ou d'hydrate de baryte de strontium ou de magnésie, ou leurs carbonates, en vue de la séparation et de l'élimination des sels de chaux acides dissous.

Liquide pour détacher dit « Jouvencine, » par Grognot, rep. par Assi et Genès. —(Br. 235884. — 29 janvier 1894. — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Mélange pour dégraisser, composé d'hydrocarbures liquides et d'acétone.

Procédé de préparation de colle sans chaleur, par J. E. Wiese, préparateur à Hambourg (Allemagne), rep. par Assi et Genès. — (Br. 235907. — 30 janvier 1894. — 20 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation à froid d'une colle visqueuse très agglutinative et élastique, consistant à mélanger à de la colle du sulfate et du chlorure de zinc, du chloral et du sulfocyanure d'ammonium.

Description. — Pour préparer ce produit, on prend :

Colle	450 parties
Hydrate de chloral	2 —
Sulfocyanure d'ammonium	3 —
Acide borique	3 —
Chlorure de zinc	0 — 50
Sulfate de zinc	1 —

SUCRE

Décoloration par l'eau oxygénée des jus de diffusion, sirops, sucres et mélasses, par Foveau de Courmeille et Desjambes, rue Le Peletier, 26, Paris. — (Br. 233786. — 2 novembre 1893. — 25 janvier 1894).

Nouveau procédé de fabrication des sucres blancs en sucrerie, par Reymœckers, à Bruxelles, rep. par Chassevent — (Br. 235007. — 22 décembre 1893. — 15 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de sucres blancs consistant : 1° dans la cuite avec rentrée d'égouts ou mélasse, soit dans l'appareil à cuire, soit dans le refroidisseur, et refroidissement lent de la masse cuite dans des refroidisseurs malaxeurs de forme quelconque ; 2° dans le clairçage préalable dans la turbine du sucre brut turbiné au moyen d'une solution sucrée, à froid ou à chaud, obtenue par la refonte des sucres de deuxième jet ; 3° dans la rentrée des sirops provenant du clairçage dans la masse cuite de deuxième jet; 4° dans la cristallisation en mouvement des sirops cuits en deuxième jet et des masses cuites deuxième jet, en vue de décomposer ces masses en mélasse et en sucres plus ou moins purs destinés à être refondus. Ces sirops servent de clairce ou rentrent directement dans les sirops de premier jet.

Description. — On traite les masses cuites de premier jet, pour en séparer les égouts par turbinage, puis le sucre brut ainsi obtenu est soumis à un clairçage en vue d'obtenir du sucre blanc. L'égout séparé par turbinage est recuit, et remis en cristallisation suivant le procédé dit cristallisation en mouvement de Stammer Bock. Après cristallisation complète, qui peut prendre 5 ou 6 jours, la masse cuite deuxième jet est lessivée; on obtient, par ce lessivage, un sucre relativement pur, et un égout qui n'est que de la mélasse incapable de cristalliser encore. Le sucre de deuxième jet ainsi obtenu est refroidi dans les bacs laveurs, de manière à former une solution sucrée saturée à froid ou à chaud et accusant un quotient de pureté d'au moins 92°. Cette solution sucrée sert à opérer le premier clairçage du sucre brut mentionné plus haut. Chaque turbine reçoit une proportion déterminée de sirop-clairce, provenant de la refonte du sucre deuxième jet. La quantité de clairce déversée dans le tambour variera suivant la nuance du sucre que l'on voudra obtenir. On pourra ainsi produire toutes les nuances et qualités de sucre comprises entre le sucre doux à 88° et le sucre cristallisé blanc pur, pour ainsi dire automatiquement, et sans rien modifier au travail que le volume de clairce admis à la turbine.

Pour obtenir du sucre blanc cristallisé, la quantité de clairce devra atteindre son volume. Dès que cette proportion de clairce sera introduite dans la turbine, et cela en quantité suffisante pour que l'égout final ait un degré de pureté légèrement supérieur à celui des jus concentrés de betteraves, on injecte de la vapeur d'eau entre le tambour et l'enveloppe de la turbine pour chasser le sirop qui s'y trouve jusqu'à ce moment, tout le sirop qui s'est écoulé de la turbine est recuit en 2me jet. Si la quantité de clairce produite par la refonte du sucre 2me jet, ce qui ne manquera pas de se

produire après quelques semaines de fabrication, l'excès de cette clairce inutilisée sera introduit dans les sirops de betteraves, pour être recuit directement avec le sirop de betteraves en 1er jet.

Après avoir injecté de la vapeur entre le tambour et l'enveloppe de la turbine, on continue le clairçage du sirop au moyen d'un jet de vapeur sèche. L'égout séché provenant de ce clairçage rentre directement dans les jus concentrés.

Perfectionnements dans la fabrication du sucre, par Weyde et Lugo, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 235232. — 2 janvier 1894. — 27 mars 1894.)

Objet du brevet.— Procédé perfectionné de fabrication du sucre, consistant à traiter les solutions sucrées par un oxhydrate d'alumine naissant engendré par un courant électrique.

Description. – Les jus sucrés à traiter, chauffés de préférence à 200° Fahrenheit, sont contenus dans des réservoirs peu profonds pourvus d'électrodes en aluminium ou d'anodes en aluminium et de cathodes en charbon, ou autres matières qui ne réagissent pas par action secondaire. Les électrodes sont reliées à la façon ordinaire avec les pôles d'un générateur d'électricité à courant continu. L'intensité du courant nécessaire n'excède pas 4 à 5 volts, et la quantité est proportionnelle avec la surface des électrodes en contact avec la solution.

Il se produit de l'hydrate d'alumine et de l'hydrogène qui se dégage aux électrodes négatives, en précipitant le fer de la solution, et l'hydrate d'alumine entraîne mécaniquement les impuretés, qui sont rendues insolubles par coagulation. Après ce traitement, on passe au noir, puis on soumet à une légère ébullition et on fait cristalliser ; puis on purge dans un appareil clarificateur.

Le temps pendant lequel passe la solution dépend de la nature de la solution employée, de la quantité du sucre à obtenir ordinairement ; 5 à 10 minutes suffisent largement.

VIN. — ALCOOL. — ÉTHER. — VINAIGRE.

Procédé de fabrication d'alcool de betteraves, par Pottier, rep. par Coppin. — (Br. 235353. — 8 janvier 1894. — 30 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'alcool de betteraves consistant : 1° à mettre en fermentation l'intégralité de la racine amenée à un état de division suffisante pour constituer une masse homogène et rapidement osmo-diffusible; 2° en un mode de séparation du vin permettant au moyen d'une pression excessivement limitée, grâce à l'état de la matière, d'arriver au résultat analogue à celui que l'on obtient aujourd'hui avec le jus sucré, grâce à un développement considérable de travail mécanique; 3° dans l'établissement d'un couple pour la distillation marchant en fonctionnement continu, d'une part, par une colonne d'un système quelconque, et d'autre part, un appareil déphlegmateur de résidus.

Description. — Les betteraves lavées sont râpées; au fur et à mesure du râpage, on fait couler un filet d'eau représentant environ 10 °/₀ du poids de la betterave. Cette eau est aiguisée d'acide sulfurique de manière à ce qu'après le mélange avec le produit râpé, elle contienne 150 à 200 grammes d'acide sulfurique monohydraté par hectolitre, avec ou sans addition de 3 à 8 grammes d'acide fluorhydrique du commerce à 50 °/₀. La matière ainsi préparée est aussi rapidement que possible portée à la température de 60-65° C, et maintenue à cette température pendant une heure environ. La matière est ensuite envoyée dans un réfrigérant, où elle est refroidie aussi rapidement que possible à la température de 18 à 22° C, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un bac d'attente avec distribution. Quand la fermentation est terminée, on envoie la matière dans des presses, le liquide alcoolique est séparé, et la pulpe contenant environ 70 °/₀ de matières salines est mise de côté. Le vin est envoyé dans un appareil à colonne, et la pulpe dans un déphlegmateur dans le but de lui enlever son alcool en élevant son degré de siccité. Les vapeurs qui en proviennent sont mises en communication avec l'appareil à colonne à distiller le vin.

BOISSONS

Procédé perfectionné de préservation de la levure pour le transport, par Héron. — (Br. 234507. — 2 décembre 1893. — 22 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé de conservation de la levure pour en permettre le transport, consistant dans l'addition de glucose.

Procédé pour le vieillissement des eaux-de-vie, alcools et liqueurs par l'oxygène modifié, par Villon et Génin. — (Br. 235167. — 30 septembre 1893. — 20 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de vieillissement des eaux-de-vie, alcools, liqueurs, etc., consistant à traiter ces produits par de l'oxygène modifié sous une pression de 4 à 20 atmosphères, à une température de 15 à 80° C, pendant un temps plus ou moins long. Cet oxygène modifié consiste à faire passer de l'oxygène pour un mélange d'autres gaz inertes sur des péroxydes métalliques de plomb, de manganèse, de cobalt, de nickel, etc., à une température élevée.

Procédé de conservation du lait, par Villon et Génin, 50, rue de la République, à Lyon. — (Br. 235164. — 28 décembre 1893. — 20 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à comprimer sur du lait des gaz peu solubles et non toxiques à une pression de 1 à 15 atmosphères, tels que, oxyde de carbone, azote, hydrogène, acide carbonique, oxychlorure de carbone, chlorure de méthyle, etc.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION

Procédé de préparation d'un acide sulfonique de l'α-nitro-alizarine, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 74212. — 5 janvier 1893. — 2 mai 1894. Addition au brevet 66811).

L'acide anthraquinone α-disulfonique, fondu avec les alcalis, fournit un acide alizarinesulfonique, qui peut être, comme l'alizarine, benzoylé d'après le procédé de notre brevet principal. Le dérivé benzoylé donne également une alizarine sulfoconjuguée mononitrée. Les solutions alcalines de l'acide α-nitro-alizarinemonosulfonique sont bleues. Le sel sodique est bien soluble dans un excès de soude et dans l'alcool. L'amido-dérivé correspondant, soumis à la réaction quinoléique, donne une couleur verte.

Matières colorantes de la classe des alizarines cyanines, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 74353. — 19 juin 1892. — 2 mai 1894. — 12e addition au brevet 62018.)

Le brevet 62018 et ses additions successives intéressent la préparation de couleurs désignées sous le nom générique d'« alizarines cyanines », qui dérivent des « bordeaux d'alizarine » par oxydation, notamment en solution sulfurique, au moyen de bioxyde de manganèse, d'acide arsénique, ou d'autres analogues. Cette oxydation peut aussi être réalisée par électrolyse, l'agent actif étant, dans ce cas, l'oxygène dégagé au pôle positif.

L'oxydation des bordeaux d'alizarine réussit dans l'acide sulfurique à 66°Bé ; pour d'autres dérivés oxy-anthraquinoniques, il est avantageux d'opérer en solution plus concentrée, en acide sulfurique fumant. Tel est le cas pour l'anthraquinone, l'alizarine, la purpurine, la flavopurpurine, l'anthrapurpurine. En présence d'acide sulfurique fumant, ces matières sont à la fois oxydées et sulfoconjuguées ; mais il est facile d'éliminer le groupe sulfo de ces acides polyanthraquinonesulfoniques, pour retomber sur les poly-oxyanthraquinones, c'est-à-dire les alizarines cyanines.

C'est ainsi que le bordeaux d'alizarine du brevet 60855, dissous dans l'acide sulfurique concentré, et traité à une température de 20-30° par le courant électrique, se métamorphose nettement en alizarine pentacyanine, puis ultérieurement, en hexa-oxy-anthraquinones (voir brevet 66153).

On obtient de la même manière, en partant de l'anthraquinone, de la purpurine, de la flavopurpurine, et de l'alizarine, l'hexa-oxy-anthraquinone du brevet 64418, tandis que l'anthrapurpurine fournit l'alizarine hexacyanine du brevet 66153.

Bases complexes obtenues en condensant la tolidine ou la dianisidine, et la m. ou la p.-phénylènediamine au moyen d'aldéhyde formique, par L. Durand, Huguenin et Cie, à Huningue (Alsace). — (Br. allemand 74386. — 12 septembre 1893. — 2 mai 1894.)

En traitant par l'aldéhyde formique, suivant le même procédé qui a été appliqué à la préparation de bases condensées dérivant du chlorhydrate basique de tolidine ou de dianisidine (brevet 66737), d'autres diamines, comme par exemple la m. ou la p.-phénylènediamine, on obtient des bases condensées mixtes.

C'est ainsi qu'avec 1 molécule de dianisidine, 1 molécule de chlorhydrate basique de p.-phénylènediamine, et 1 molécule d'aldéhyde formique, on obtient une nouvelle combinaison diamidée de la formule :

$$CH^2 \begin{cases} AzH - C^6H^3(O.CH^3) - C^6H^3(O.CH^3).AzH^2 \\ AzH.C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$

Les diamidodérivés ainsi constitués fournissent des tétrazodérivés, qui engendrent avec les acides naphtolsulfoniques, des couleurs substantives de nuances bleu-verdâtre.

Procédé de préparation de bleu Nil au moyen d'α-naphtoquinonedichlorimide, par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-a/-Rh. — (Br. allemand 74391. — 16 juin 1891. — 2 mai 1894.)

En chauffant l'α-naphtoquinonedichlorimide avec les m-amidophénols alcoylés, suivant le procédé général du brevet 68557, on obtient des oxazines, dont l'une, dérivée dudit éthyle-méta-amidophénol, est identique avec le bleu Nil du brevet 45268.

Procédé de préparation d'α-nitro-alizarine, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand 74431. — 21 août 1892. — 2 mai 1894.)

L'alizarine dissoute dans l'acide sulfurique fumant, et traitée par la quantité théorique d'acide nitrique, se transforme nettement en α-nitro-alizarine, identique à celle qu'on obtient, suivant le brevet 66811, en nitrant la benzoylalizarine par l'acide nitrique en excès. Si l'on opère en solution dans l'acide sulfurique concentré (à 66°Bé), c'est au contraire la β-nitro-alizarine presque exclusivement qui prend naissance.

Procédé de préparation de β-naphtylamine, d'acides β_1-α_1-naphtylaminesulfonique et β-naphtylesulfonique, au moyen de l'acide β_1-α_1-naphtolsulfonique (β-naphtylesulfurique), par Georg Tobias, à Berlin. — 19 février 1893. — 7 juin 1894. — (Br. allemand 74688. — 19 février 1893.)

L'acide qu'Armstrong (*Berichte* XV, p. 202) et Nietzki (*ibid.*, p. 305) ont préparé, en faisant agir un excès d'acide sulfurique sur le β-naphtol en poudre fine, n'est pas, comme le pensaient ces auteurs, un acide naphtylesulfurique, mais bien l'acide β_1-naphtol-α_1-sulfonique.

Si l'on traite cet acide par 4 à 5 fois son poids d'ammoniaque aqueuse à 15 0/0 de AzH^3, à 210° pendant une douzaine d'heures, on obtient un mélange de β-naphtylamine et d'acide β-naphtylaminesulfonique ; ce dernier, ou plutôt ses sels, chauffés à sec à une température d'environ 260°, se métamorphosent, par transposition intramoléculaire, en acide ou sels naphtylesulfoniques.

Ces sels perdent facilement de l'acide sulfurique, et peuvent être employés pour produire sur fibre des couleurs insolubles, aux lieu et place des sels de la β-naphtylamine.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques simples et mixtes du groupe Congo, contenant la naphtyleglycine comme constituant, par Kinzelberger et Cᵉ, à Prague. — (Br. allemand 74775. — 8 décembre 1891. — 20 juin 1894.)

Les naphtyleglycines peuvent être avantageusement employées, au lieu des acides naphtolsulfoniques, pour produire des matières colorantes par combinaison avec des tétrazodérivés. On obtient de la sorte des couleurs disazoïques qui, bien que non sulfoconjuguées, se distinguent par leur grande solubilité dans l'eau. Leur pouvoir colorant est d'ailleurs considérable, et leur solidité au savon absolue. Les naphtyleglycines se prêtent à la fabrication de couleurs disazoïques simples ou mixtes.

Comme tétrazodérivés, l'auteur emploie ceux de la benzidine, de la tolidine, de la dianisidine, de la benzidinesulfone, des acides benzidinemonosulfonique, benzidinedisulfonique, benzidinesulfonedisulfonique.

Couleurs bleues basiques obtenues en combinant les nitroso-dialcoyle-m-amido-p-crésols et les diamines aromatiques, par A. Leonhardt et Cᵉ, à Mulheim. — (Br. allemand 74918. — 25 mars 1892. — 6 juin 1894.)

Si l'on remplace dans la préparation décrite au brevet 74690 les nitroso-dialcoyle-m-amido-phénols, par les nitroso-dialcoyle-m-amido-p-crésols, on obtient des matières colorantes de propriétés peu différentes de celles du brevet 74690.

On peut d'ailleurs augmenter encore la liste de ces colorants, en remplaçant les métadiamines aromatiques par les paradiamines.

Procédé de préparation de tetraméthyle-p.-diamidodiphényle-β_1-β_4-naphtylènediamine, par Actiengesellschaft fur anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 75044. — 5 octobre 1893. — 6 juin 1894.)

La β_1-β_4-dioxynaphtaline réagit facilement sur la p.-amidodiméthylaniline, pour former, avec perte d'eau, la tetraméthyle p.-diamidodiphényle-β_1-β_4-naphtylènediamine. La réaction se produit sans adjonction d'agents de condensation, en chauffant les constituants en proportions convenables à sec, à 200-220°.

La nouvelle base est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool ; elle cristallise dans la benzine en petits octaèdres fondant à 180°C. Les acides minéraux la dissolvent facilement ; les alcalis la déplacent de ces solutions en flocons caséeux. Cette combinaison doit être employée à la préparation de couleurs.

Procédé de préparation d'une couleur bleue-verte basique, par la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à Saint-Denis (Seine). — (Br. allemand, 75127. — 28 mai 1892.)

La méthylediphénylamine bouillant à 282°, est nitrosée en solution chlorhydrique concentrée ; le chlorhydrate de nitrosométhylediphénylamine est déplacé de sa solution par le sel marin, et chauffé en solution dans l'acide acétique à 40 0/0, avec du di-éthyle-m.-amidophénol, suivant le procédé du brevet 68.557. On obtient ainsi une couleur bleue basique, bien soluble dans l'eau, qui teint le coton mordancé, en nuances solides à la lumière et au savon.

Couleur basique du groupe des pyrazones, par A. Leonhardt et Cᵉ, à Muhlheim. — (Br. allemand, 75138. — 17 juin 1893. — 6 juin 1894. — Addition au brevet 59.003.)

En oxydant l'oxyde de diamidoditolyleméthane, on obtient une couleur de propriétés analogues à celles de la matière colorante décrite au brevet principal 59.003. On prépare l'oxyde de diamidoditolyleméthane, en condensant l'aldéhyde formique avec le méta-amidocrésol ($CH^3 : AzH^2 : OH = 1 : 2 : 4$). Le diamidodioxyditolyleméthane obtenu, chauffé au bain marie avec de l'acide sulfurique concentré, perd de l'eau, et se transforme en oxyde correspondant.

$$CH^2 \left< \begin{matrix} AzH - C^6H^3.CH^3.OH \\ AzH - C^6H^3.CH^3.OH \end{matrix} \right. - H^2O = CH^2 \left< \begin{matrix} AzH.C^6H^3.CH^3 \\ AzH.C^6H^3.CH^3 \end{matrix} \right> O$$

Cet oxyde est oxydé à son tour en solution acétique, par un peroxyde, le bichromate, ou mieux par le perchlorure de fer.

Procédé de préparation de l'éther méthylique de l'o-oxyanthraquinone, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 75054. — 16 mai 1893. — 20 juin 1894.)

La mononitro-anthraquinone qui se forme par nitration directe de l'anthraquinone en liqueur

sulfurique, s'éthérifie facilement, lorsqu'on la traite par un alcali ou une terre alcaline en solution méthylique, à l'ébullition. L'éther mono-nitroanthraquinoneméthylique est insoluble dans l'eau, bien soluble au contraire dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'acide acétique cristallisable; il se sépare de sa solution alcoolique en cristaux jaunes pâles, fondant à 140-145° ; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-orangée.

Procédé de préparation de l'acide α_1-amido-α_4-naphtol-α_3-sulfonique, par FARBENFABRIKEN BAYER et Ce, à Elberfeld.— (Br. allemand 75055. — 3 juin 1893.— 20 juin 1894.)

On sait que l'acide α_1-naphtylamine-α_2-α_4-disulfonique, chauffé avec précaution à 150-160° avec une lessive de potasse caustique à 75 0/0 de KOH, se transforme en un acide amidonaphtolsulfonique. Dans les mêmes conditions, l'acide α_1-naphtylamine α_3-α_4-disulfonique engendre un acide α_1-amido-α_4-naphol-α_3-sulfonique.

Cet acide est à peu près insoluble dans l'eau ; ses sels alcalins y sont bien solubles, avec une fluorescence bleue pure très marquée. Les solutions sont colorées en vert par le perchlorure de fer. Son diazodérivé cristallise en feuillets à reflets jaunâtres.

Procédé de préparation d'un acide α_1-β_4-amidonaphtolsulfonique, par LÉOPOLD CASSELLA et Ce, à Francfort s/M. — (Br. allemand 75066. — 27 juin 1891.— 20 juin 1894.)

L'α_1-β_4 amidonaphtol du brevet 69,458, traité à la température ordinaire par l'acide sulfurique concentré, se transforme en un acide monosulfonique peu soluble dans l'eau, qui fournit avec les composés diazoïques, des matières colorantes d'un grand intérêt. Les azoïques ainsi obtenus ne se diazotent pas, tandis que l'acide lui-même fournit, sous l'action de l'acide nitreux, un diazodérivé peu soluble. Les sels de l'acide α_1-β_4-amidonaphtolmonosufonique se dissolvent dans l'eau avec une fluorescence bleue.

Procédé de préparation de l'acide α_1-naphtylamine-β_3-α_4-disulfonique, par FARBENFABRIKEN BAYER et Ce, à Elberfeld. —(Br. allemand 75084. — 7 juin 1893. — 20 juin 1894.)

En sulfoconjuguant le dérivé acétylé de l'acide α_1-naphtylamine-α_4-sulfonique, il se forme à la fois deux acides disulfoniques isomères, savoir :

L'acide acétyle α_1-naphtylamine-α_2-α_4-disulfonique, et l'acide acétyle α_1-naphtylamine β_3-α_4-disulfonique.

Suivant les conditions de la sulfoconjugaison, l'un ou l'autre de ces acides domine dans le produit. Pour obtenir l'acide α_1-naphtylamine-β_3-α_4-disulfonique, on introduit peu à peu l'acide acétyle α_1-naphtylamine-α_4-sulfonique dans 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant, et on abandonne pendant deux jours environ, à la température ordinaire. On etend d'eau, on porte à l'ébullition pour saponifier le groupe acétyle, on traite par la chaux, transforme en sel de sodium, et concentre à cristallisation. Le sel sodique de l'acide α_1-naphtylamine-α_2-α_4-disulfonique se sépare, tandis que le sel de l'acide α_1-naphtylamine-β_3-α_4-disulfonique reste dissous.

Procédé de préparation d'un acide β_1-β_4-amidonaphtoldisulfonique, par ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand 75142. — 20 août 1893. — 20 juin 1894. Addition aux brevets 62,964 et 63,956).

La β_1-β_4-dioxnaphtaline sulfoconjugée au bain-marie par l'acide sulfurique concentré, fournit un acide disulfonique qui, chauffé pendant quelques heures, sous pression à 180 220°, avec trois fois son poids d'ammoniaque à 23 0/0, engendre un acide β_1-β_4-amidonaphtoldisulfonique.

Cet acide donne avec le tétrazodiphényle une couleur rouge; il est peu soluble, même dans l'eau chaude. Les sels alcalins sont bien solubles, et leurs solutions offrent un dichroïsme bleu vert. Le diazodérivé très peu soluble est en petits cristaux bruns rouges.

Procédé de préparation de l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline β_2-β_3-disulfonique, par LÉOPOLD CASSELLA et Ce, à Francfort s/M. — (Br. allemand 75153. — 28 octobre 1892. — 20 juin 1893.)

L'acide α_1-α_4-diamidonaphtaline β_2-β_3-disulfonique chauffé, avec un acide minéral, dans les conditions indiquées au brevet 67062, se transforme en acide α_1-α_4-amidonaphtol β_2-β_3-disulfonique. Si l'on insiste sur cette action, par exemple en chauffant pendant une dizaine d'heures, sous pression à 150-160°, le dernier groupe amidogène est également saponifié, et l'on obtient l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline β_2-β_3-disulfonique, connu sous le nom d'acide chromotropique.

Procédé de préparation de couleurs bleues basiques au moyen du diméthyle-m-amido-p-crésol, par A. LEONHARDT ET Ce, à Muhlheim. — (Br. allemand 75234. — 11 novembre 1892. — 20 juin 1894. — 1re addition au brevet 74918).

On obtient des matières colorantes identiques à celles décrites dans le brevet principal, en remplaçant les nitroso-dérivés du diméthyle-m-amido-p-crésol par des couleurs azoïques, engendrées par l'union d'un composé diazoïque et du diméthyle-m-amido-p-crésol.

Procédé de préparation de couleurs bleues basiques au moyen des nitroso-dialcoyle-m-amido-p-crésols et des diamines aromatiques, par A. LEONHARDT ET Ce, à Muhlheim. (Br. allemand 75243. — 17 juin 1893. — 20 juin 1894. — 2e addition au brevet 74918).

Le présent brevet vise uniquement la substitution du nitroso-di-éthyle-m-amido-p-crésol au dérivé diméthylé employé à la préparation des couleurs décrites dans le brevet principal 74918. Bien entendu, les colorants obtenus ne diffèrent des derniers que par des nuances à peine sensibles.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques noires du groupe Congo dérivées de l'acide dioxynaphtoïque monosulfonique, par GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Bâle. — (Br. allemand 75258. — 19 mars 1892. — 20 juin 1894).

Les acides naphtolsulfoniques ou carboniques, que l'on a combinés jusqu'ici aux tétrazodérivés,

fournissent des couleurs de nuances violettes rouges ou bleutées. L'acide dioxynaphtoïquesulfonique du brevet 67000, engendre dans les mêmes conditions, des couleurs substantives noires-bleues ou noires violetées d'une grande intensité. En traitant la fibre, après la teinture directe avec ces pigments, par des sels métalliques, comme l'acétate de fer, les sels de cuivre ou les chromates, on peut pousser les nuances jusqu'au noir intense.

L'acide dioxynaphtoïquesulfonique se prête à la préparation de couleurs azoïques simples ou mixtes.

Procédé de préparation d'amidophénols par réduction électrolytique d'hydrocarbures benzéniques nitrés, en solution sulfurique, par Farbenfabriken Bayer et C^e^, à Elberfeld. — (Br. allemand 75260. — 7 février 1893. — 20 juin 1894).

Les nitrodérivés aromatiques, traités par le courant électrique, engendrent des composés azoïques, hydrazoïques ou amidés correspondants. Tel est du moins le sens général du phénomène, dans les conditions où se sont placés jusqu'ici les expérimentateurs. Lorsqu'on opère en milieu sulfurique concentré, il ne se produit plus une réduction simple, et des corps amidohydroxylés prennent naissance ; ainsi, la nitrobenzine fournit le p-amidophénol.

Les conditions de l'expérience sont les suivantes : le dérivé nitré est dissous dans une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré. La liqueur est versée dans des cellules poreuses où aboutit le rhéophore négatif, et qui plongent elles-mêmes dans un bain d'acide sulfurique concentré à 75-90 °/₀ SO^4H^2. La tension du courant est de 4 à 6 volts, son intensité de 1 à 3 ampères. En opérant de la sorte, on obtient :

Avec la nitrobenzine......... le para-amidophénol.
Avec l'o-nitrotoluène .... l'(as) o-amido-m-crésol.
Avec le m-nitrotoluéne ...... l'(as) m-amido-o-crésol.
Avec le m-dinitrobenzène .... l'o-p-diamidophénol.
Avec l'o-p-dinitrotoluène .... le diamidocrésol fondant à 170°.

Durant la réaction, il se forme des produits intermédiaires peu stables, sans doute de la nature des hydroxylamines.

Procédé de préparation d'un dérivé du diphénylemethane par réduction électrolytique du p-nitrotoluène en solution sulfurique, par Farbenfabriken, Bayer et C^e^, à Elberfeld. — (Br. allemand 75261. — 19 février 1893. — 20 juin 1893).

Le p-nitrotoluène, en solution dans 6 à 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré, fournit par réduction électrolytique, de l'alcool p-amidobenzylique. La réaction ne s'arrête pas à ce terme, et ce corps, sous l'influence de l'acide sulfurique, se condense avec l'hydrocarbure nitré, pour former un dérivé du diphénylemethane, le nitro-amido-phényletolyle-méthane.

En versant le produit de la réaction dans de l'eau glacée, le sulfate de la nouvelle base se sépare en aiguilles soyeuses. La base elle-même, déplacée par un alcali à chaud, cristallise dans l'alcool en cristaux grenus, durs, de couleur rouge-orangée, fondant à 119-120°C. La base nitrée donne, par réduction au moyen des agents habituels, un diamidophényletolylemethane, dont le dérivé diacétylé fond à 220° C.

La base nitrée et la base diamidée peuvent servir à la préparation de couleurs azoïques.

Procédé de préparation de β-chloro-anthraquinone, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur-Mein. — (Br. allemand 75288. — 5 octobre 1893. — 20 juin 1894.)

De même que les hydrocarbures, leurs dérivés chlorés se condensent avec l'anhydride phtalique, en présence de chlorure d'aluminium. C'est ainsi que la benzine monochlorée fournit l'acide chlorobenzoyle-o-benzoïque qui, chauffé avec l'acide sulfurique concentré, se métamorphose en β-chloro-anthraquinone.

L'acide chlorobenzoyle-o-benzoïque fond à 147-148° C. La β-chloro-anthraquinone qu'on en dérive, est identique avec l'anthraquinone chlorée que Rée a préparée avec l'acide benzoyle-m-chloro-o-benzoïque.

Procédé de préparation de p.-amido-éthoxyméthylediphénylamine, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst sur-Mein. — (Br. allemand 75292. — 3 novembre 1892. — 20 juin 1893.)

L'o-toluène-azophénétol, réduit en milieu acide, par exemple par le chlorure d'étain en solution chlorhydrique, fournit, comme produit principal, la p. amido-éthoxyméthylediphénylamine. A côté de cet alcaloïde, il se forme de la toluidine et de la phénétidine, qu'il est facile de séparer, en mettant à profit la faible solubilité du chlorhydrate de la base diphénylamine.

Celle-ci cristallise bien dans la ligroïne ; elle fond à 82°. Outre la faible solubilité de son chlorhydrate dans l'eau, elle est remarquable par les réactions colorées qu'elle éprouve par l'acide nitreux. Si l'on ajoute à une solution étendue de son chlorhydrate une goutte de liqueur de nitrite de sodium, il se produit une coloration bleue violette très foncée. Celle-ci disparaît au fur et à mesure qu'on ajoute de nouveau nitrite, et l'on obtient finalement une solution limpide de couleur jaune d'or, du diazodérivé qui se combine avec les phénols, en matières colorantes, dont aucune jusqu'ici ne présente un réel intérêt.

Procédé de préparation de couleurs azoïques brunes et brunes-noires, par Farbenfabriken Bayer et C^ie^, à Elberfeld. — (Br. allemand 75293. — 23 décembre 1892. — 20 juin 1894.)

Les couleurs obtenues en combinant d'après le brevet 22714 un dérivé diazoïque avec la chrysoïdine, n'ont pas de réel intérêt industriel ; les pigments analogues, obtenus avec les chrysoïdines résultant de l'action du diazo dérivé d'un acide amido-oxy-carboxylé aromatique sur une métadia-

mine simple ou substituée, chrysoïdines sur lesquelles on peut fixer encore une molécule d'un diazo dérivé simple ou complexe, offrent des propriétés tinctoriales précieuses.

Quelques-unes des innombrables combinaisons possibles d'après cet exposé, teignent la laine directement ou après mordançage, en nuances noires solides au foulon et à la lumière. Cette propriété les distingue nettement des couleurs de brevet 22714.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de persulfate de sodium, par le Dr Lœwenherz, à Amsterdam. — (Br. allemand L. 8596 — 12 janvier 1894. — 11 Juin 1894.)

Objets du brevet. — 1°) Procédé de préparation de persulfate de sodium, consistant à traiter une lessive concentrée de soude caustique par du persulfate d'ammonium solide, de manière à obtenir une solution très concentrée de persulfate de sodium, ne contenant aucune impureté, et cristallisant facilement.

2°) Modification au procédé du § (1), consistant à employer au lieu de soude caustique la soude carbonatée que l'on peut ajouter également à l'état de sel de soude sec, en même temps que le persulfate d'ammonium.

Description. — Le persulfate d'ammonium s'obtient assez facilement cristallisé et pur. Il n'en est pas de même du sel de sodium, qui se détruit en partie à l'évaporation, et qu'on ne peut amener à cristallisation lorsque la liqueur contient une certaine proportion d'autres sels.

Pour obtenir le persulfate cristallisé, j'opère de la manière suivante :

Exemple I. — Dans une lessive caustique préparée avec :

Hydrate de sodium solide	2 kil. 400
Eau	6 litres

je verse d'un seul coup et délaie :

Persulfate d'ammonium solide........................	6 kil. 800

Le sel se dissout assez vite, et l'ammoniaque se dégage aussitôt. Il est commode d'employer un courant d'air pour agiter la liqueur, et en même temps favoriser le dégagement du gaz ammoniac. Ce dernier est absorbé par de l'acide sulfurique, et le sulfate qui se forme sert à la préparation de nouveau persulfate.

On obtient ainsi une solution très concentrée de persulfate de sodium pur qui, en peu de temps, se prend en cristaux.

Si l'air injecté dans la solution de persulfate n'a pas été débarrassé de gaz carbonique, il se forme à côté du persulfate de sodium, du carbonate d'ammonium ; mais on sait que ce sel est peu stable, et se dissocie même à la température ordinaire. Sa présence n'a donc aucun inconvénient, puisqu'il est entraîné en totalité par le courant d'air.

Cette considération m'a conduit à une modification du procédé ci-dessus décrit, consistant à remplacer la soude caustique par le sel de soude.

Exemple II. — On dissout ou met en suspension dans six litres d'eau :

Sel de soude sec..	3 kil. 200
Persulfate d'ammonium................................	6 kil. 800

L'opération est conduite comme dans l'exemple I.

On peut encore opérer de la manière suivante :

Exemple III. — On broie ensemble.

Sel de soude cristallisé	8 kil. 600
Persulfate d'ammonium................................	6 kil. 800

La quantité indiquée de cristaux de soude contient 5 kilogr. 400 d'eau de cristallisation, c'est-à-dire à peu près la proportion d'eau nécessaire. En effet, le mélange des deux sels se liquéfie et tombe en bouillie ; il suffit de l'abandonner à l'air, ou d'y faire passer un courant d'air pour obtenir, comme précédemment, du persulfate de sodium cristallisé et pur.

Procédé de préparation d'un fluorure stibio-ammoniacal, de la formule $3\,SbFl^3.\,AzH^4Fl$, par Schill et Seilacher, à Stuttgart.— (Br. allemand Sch. 9660. — 17 avril 1894. — 18 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un fluorure double d'antimoine et d'ammonium, de la formule $3\,SbFl^3.\,AzH^4Fl$, consistant à dissoudre dans de l'acide fluorhydrique les quantités calculées d'après cette formule, d'oxyde d'antimoine et d'ammoniaque.

Description. — Dans un excès d'acide fluorhydrique, on dissout 100 parties d'oxyde d'antimoine et 4 parties d'ammoniaque (AzH^3), sous forme d'alcali volatil. Après filtration, en concentre dans le vide jusqu'à cristallisation.

Les cristaux séchés à l'air ont donné à l'analyse :

	I	II	Calcul pour $3\,SbFl^3.\,AzH^4Fl$
Sb........	63.23	63.26	63.38
AzH^4......	3.06	3.12	3.16
Fl.........	33.32	33.20	33.45
	99.61	99.58	100.00

Le nouveau sel est en prismes rhomboédriques, incolores et brillants. Il est inaltérable à l'air et soluble sans décomposition dans l'eau.

Procédé de condensation du soufre abandonné à l'état de vapeur par la combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré, par M. M. Rotten, à Berlin. — (Br. allemand 74525. — 17 mars 1893.)

Ce brevet complète celui du même auteur dont nous avons rendu compte dans notre revue d'octobre 1893, page 289, des brevets du *Moniteur scientifique*.

Il a pour objet de séparer le soufre à l'état liquide des vapeurs d'eau et de soufre engendrées par la combustion incomplète de l'hydrogène sulfuré. On sait que l'état physique de ces vapeurs, de même que celui des vapeurs obtenues par la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, est tel que le soufre se sépare très mal et est entraîné en partie avec les gaz inertes qui accompagnent l'hydrogène sulfuré et l'azote provenant de l'air employé à la combustion.

L'auteur injecte dans les produits gazeux de la combustion, soit de la vapeur d'eau, soit de l'eau pulvérisée, de manière à ramener la température des gaz entre 150 et 120°C. Les gaz circulent ensuite dans des espaces remplis de matières poreuses chauffées à ces mêmes températures. Les molécules de soufre se trouvent ainsi rapprochées, et s'agglomèrent en gouttelettes. Les gaz, au sortir de l'appareil, ne contiennent plus qu'une proportion négligeable de soufre.

Procédé de préparation d'alun et d'alumine, par J. Heibling, à Paris. — (Br. anglais 2148. — 31 janvier 1894.)

Ce procédé a déjà été décrit dans les brevets allemands, p. 194 du *Moniteur* de 1893, et français, *ibid.* p. 211.

Le brevet anglais en diffère, parce qu'au lieu d'attaquer l'argile par un mélange de sulfates de potassium et d'ammonium, l'auteur emploie aussi le bisulfate de potassium. La suite des réactions et les moyens de purification sont ceux que nous avons déjà décrits.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé de préparation du sulfure de zinc des galènes argentifères, par Emmens zinc Company, à New-York. — (Br. allemand E 4068. — 29 janvier 1894. — 5 juillet 1894).

Objets du brevet. — 1° Procédé de séparation du sulfure de zinc des galènes argentifères, consistant à soumettre le minerai convenablement fragmenté à un grillage oxydant, qui transforme une grande partie des sulfures en sulfates et oxydes, et à lessiver le produit successivement avec une solution de vitriol vert, puis avec une solution de sulfate ferrique additionnée de sulfate ferreux, et finalement, avec une solution étendue de sulfate ferreux.

2° Procédé pour isoler le sulfate de zinc dissous par la première liqueur, consistant à ajouter à celle-ci la liqueur provenant du second lavage, et à chauffer ce mélange, en couche mince, au contact de l'air, de manière à peroxyder le fer qui se dépose à l'état d'hydrate d'oxyde ou de sous-sel ; après décantation et filtration, on évapore à cristallisation du sulfate de zinc.

Description. — Le minerai broyé est chauffé au rouge sombre dans l'atmosphère oxydante d'un four à grillage ; la plus grande partie de son soufre s'oxyde en passant à l'état de gaz sulfureux qui se dégage, ou d'acide sulfurique qui reste uni au plomb. Le produit du grillage est réduit en poudre fine, et lessivé avec une solution à 1 °/₀ de sulfate ferreux. La présence de ce sel empêche qu'il n'entre de l'argent en dissolution à l'état de sulfate. Celui-ci, en effet, est réduit en vertu de la réaction

$$Ag^2SO^4 + 2\ FeSO^4 = Fe^2\ (SO^4)^3 + 2Ag.$$

On procède à un second épuisement, au moyen d'une solution de sulfate ferrique contenant une petite quantité de sulfate ferreux. Ce second lavage est suivi d'un troisième avec de l'eau pure ou additionnée de moins de 1 °/₀ de sulfate ferreux. Ce traitement laisse des sels de plomb débarrassés de zinc, et contenant tout l'argent et, éventuellement, l'or du minerai primitif. Ce produit est traité par les méthodes habituelles de la métallurgie du plomb argentifère.

Quant aux lessives obtenues, la dernière étant réservée pour la première extraction d'un autre lot de minerai, on réduit les deux premières, et on les soumet à l'oxydation en les chauffant en couche mince, à l'air. Le fer se sépare à l'état d'oxyde ou de sous-sels, et le sulfate de zinc, resté dissous, est amené à cristallisation par évaporation.

Anodes en ferrosilicium, par le Dr C. Hœpfner, à Francfort. — (Brevet allemand H. 11506. — 21 septembre 1893. — 14 juin 1894. — Addition au brevet 68748).

Objet du brevet. — Perfectionnement aux anodes en ferrosilicium du brevet 68748, consistant à employer le ferrosilicium pour former les surfaces actives de l'anode, au lieu d'en constituer la masse entière, l'intérieur de l'anode étant formé de charbon, de fer, ou de toute autre substance appropriée.

Description. — Pour préparer une anode du modèle indiqué, on fond, par exemple, une fritte siliceuse à une température voisine de celle de la fusion du fer. Dans ce bain, on immerge une tige ou plaque de fer et une tige de charbon, la première servant de cathode, et le charbon d'anode. Sous l'influence du courant, le fer se recouvre d'une couche de ferro-silicium.

Procédé de décapage des surfaces métalliques à recouvrir par galvanoplastie, par Richard Heathfield, à Darlaston-Stafford, Angleterre. — (Br. allemand 74402. — 31 janvier 1892. — *Chem. Ztg.*)

Pour débarrasser les surfaces métalliques à recouvrir par galvanoplastie d'un métal, or, argent, nickel, etc., on les décape, en général, dans un bain d'acide faible qui dissout les traces d'oxyde obstacle à l'adhérence du métal déposé par voie galvanique. Les bains servant à ce décapage s'épuisent vite, et doivent être renouvelés assez souvent. L'auteur suspend la pièce métallique à décaper comme anode dans un bain d'acide étendu ; le métal dissous se dépose au fur et à mesure sur

la cathode, et le bain reste actif pendant fort longtemps, surtout si l'on y dispose une ou plusieurs anodes insolubles, en charbon, par exemple, au contact desquelles se dégage de l'oxygène pendant le passage du courant.

Ce procédé réalise une économie sensible sur le décapage purement chimique.

Extraction du zinc de minerais complexes, par P. C. Choate, à New-York. — (Br. anglais 530. — 20 janvier 1893. — *Chem. Ztg.*).

Le minerai finement broyé est mélangé à du charbon ou à des substances organiques, et fortement chauffé dans un four à flamme réductrice ou dans une cornue. Les vapeurs de zinc qui se dégagent sont recueillies dans une chambre de condensation appropriée. Le procédé est surtout applicable aux minerais contenant du plomb. Lorsque ce métal manque, il est utile d'en ajouter à la charge, sous forme de crasses, de plomb métallique, de sels ou minerais. Le gris de zinc condensé est purifié par un grillage à température modérée, qui le débarrasse des impuretés volatiles, puis mélangé à du charbon et réduit dans un four à réverbère ou à creuset.

Procédé d'extraction du nickel, par J. L. Thomson, à Bayonne, New-Jersey (Etats-Unis). — (Br. anglais 498. — 10 janvier 1893. — *Chem. Ztg.*)

Le procédé a pour objet d'isoler le nickel à l'état de sulfure. Le minerai ou le produit métallurgique contenant ce métal est fondu avec un sulfure alcalin. Le produit lourd qui se rassemble sur la sole du four est recueilli et fondu à nouveau avec le sulfure alcalin. On recommence cette opération jusqu'à ce que l'on ait un sulfure de nickel pratiquement pur, que l'on traite pour la préparation du métal ou de ses sels. Les autres substances, sulfures métalliques ou gangue, se rassemblent à la surface du bain de sulfure alcalin ou s'y dissolvent.

Procédé d'extraction du nickel et préparation des sels de ce métal, par J. L. Thomson, à Bayonne, New-Jersey (Etats-Unis). — (Br. anglais 498. — 10 janvier 1893. — *Ibid.*)

Au lieu de fondre les matières contenant le nickel avec un sulfure alcalin, comme il est dit dans notre brevet précédent, on les traite d'abord de la même manière par un alcali, par exemple par la soude (carbonatée). Le produit qui se rassemble au fond du bain est repris et traité, comme précédemment, par un sulfure alcalin fondu. L'opération est répétée jusqu'à ce que le sulfure de nickel obtenu soit suffisamment pur. On le traite alors par les méthodes habituelles pour le métal ou pour ses sels. Le même alcali peut servir plusieurs fois, puis être régénéré lorsqu'il est trop chargé de silicate.

Traitement des minerais de nickel et de cuivre, par C. G. Richardson et A. B. English, à Torento (Canada). — (Br. anglais 2119. — 31 janvier 1891.)

Le procédé est spécialement applicable aux minerais contenant du cuivre ou du nickel, en même temps que du fer et du soufre. Après les avoir pulvérisés, on les fond sans grillage préalable avec de la silice et du plâtre, ou un autre sulfate. On obtient un culot de sulfures contenant le nickel et le cuivre, tandis que le fer et les autres impuretés passent dans la scorie. L'acide sulfureux qui se dégage lors de la fonte est recueilli pour être transformé en acide sulfurique. Quant à la fonte cuivre-nickel sulfurés, elle est traitée par les procédés habituels pour la séparation de ces métaux, et leur mise sous forme de métal ou de sels.

Procédé de préparation de plomb, d'oxyde et de sulfate de plomb, au moyen de la galène, par A. Macdonald, à Notting-Hill, Middlesex, Angleterre. — (Br. allemand 2883. — 9 février 1893. — *ibid.*)

La galène est chauffée à fusion dans un convertisseur où l'on injecte de l'air, ou de l'oxygène, ou un mélange de ces gaz. Le sulfure de plomb s'oxyde dans ces conditions, en donnant du sulfate, en même temps qu'une partie du plomb est mise en liberté. On réalise, en effet, à un moment donné, la réaction connue :

$$PbS + PbSO^4 = 2SO^2 + 2Pb.$$

Lorsque l'oxydation est à peu près achevée, on ajoute du soufre, de manière à transformer le plus possible tout le plomb en sulfate. Si l'on continue à chauffer et à insuffler l'air ou l'oxygène, le sulfate se détruit à son tour, et fournit de l'oxyde de plomb. On peut recueillir celui-ci, ou bien ajouter à ce moment une nouvelle charge de galène qui, réagissant avec la litharge, donne du plomb métallique avec dégagement de gaz sulfureux.

L'argent se rassemble dans le culot métallique, qui peut être enrichi par une succession d'oxydations et d'additions de galène fraîche, et élimination au fur et à mesure, de l'oxyde fondu.

Préparation électrolytique du manganèse, par Ludwig Voltmer, à Hannover-Hainholz. — (Br. allemand 74959. — 12 juillet 1892.)

Le procédé consiste dans l'électrolyse d'un sel haloïde de manganèse, auquel on ajoute des oxydes du même métal, notamment l'oxyde salin obtenu par réduction de la pyrolusite. L'appareil consiste en un creuset de métal dont la partie supérieure est protégée par un enduit isolant. Le fond du creuset est occupé par une calotte métallique mobile, que l'on extrait de temps à autre pour enlever le métal déplacé. Le creuset forme électrode négative, la cathode étant constituée par des plaques ou tiges de charbon qui plongent à la partie supérieure du bain.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ.

Procédé pour dessécher le gaz d'éclairage au moyen de l'acide sulfurique, par Deutsche Continental Gasgesellschaft, à Dessau. — (Br. allemand D. 6032. — 21 novembre 1893. — 4 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour dessécher le gaz d'éclairage sans diminuer son pouvoir éclai-

rant, au moyen de l'acide sulfurique d'une densité de 1,615 à 1,691, c'est-à-dire à une concentration telle que le pouvoir éclairant du gaz n'en est pas sensiblement influencé, tandis que la vapeur d'eau est encore absorbée et retenue presque entièrement.

Description. — Dans des appareils analogues aux jeux d'orgue usités pour l'épuration du gaz d'éclairage, on amène celui-ci au contact d'acide sulfurique, au degré de concentration indiqué. On peut aussi, pour augmenter les surfaces de contact, faire passer le gaz dans des chambres (scrubber) remplies de débris de verre, de poteries, ou d'autres substances analogues, inattaquables par l'acide sulfurique, où circule l'acide de haut en bas. Le gaz sortant de l'appareil est à peu près sec, et son pouvoir éclairant n'est pas sensiblement diminué.

Préparation de filaments résistants pour l'éclairage par incandescence, émettant une vive lumière blanche, par Maximilian Baum, à Breslau. — (Br. allemand 74786. — 3 janvier 1893. — *Chem. Ztg.*)

On imprègne des fibres végétales avec des sels comme le phosphate et le chlorure d'ammonium, les chlorures de calcium et de magnésium. A la dessiccation, les sels ammoniacaux se volatilisent en partie, et il se forme des précipités poreux de phosphates de calcium et de magnésium. On recouvre encore les fils avec un enduit protecteur, préparé avec une solution de gélatine tenant en suspension de la craie lévigée.

Composition pour l'éclairage par incandescence, par Carl Auer von Welsbach, à Vienne (Autriche). — (Br. allemand 74745. — 15 août 1891. — 3e addition au brevet 39162, et 2e addition au brevet 44016. — *Ibid.*)

Pour préparer des compositions pour l'éclairage par incandescence, l'auteur fait un mélange équimoléculaire d'oxyde de thorium (brevet 41945) et d'oxyde d'urane ; il en façonne, à l'aide des liants et des procédés indiqués dans ses précédents brevets, des réseaux de forme convenable ; à la calcination, les deux oxydes fournissent une combinaison qui jouit d'un pouvoir émissif considérable, et offre une grande résistance à la chaleur blanche.

Composition à base de kaolin pour l'éclairage par incandescence, par M. Rosenthal, à Berlin. — (Br. allemand 74758. — 17 mai 1893. — *Ibid.*)

Un tissu à mailles lâches est disposé sur un mandrin de forme appropriée, et enduit de pâte de porcelaine. Après dessiccation, on enlève le mandrin et on cuit la pièce au four.

Acides sulfoconjugués des hydrocarbures du pétrole, par The Grasselli Chemical Company, à Cleveland (Ohio), Etats-Unis. — (Br. américain 518989. — 1er mai 1894. — *Ibid.*)

En traitant les huiles minérales brutes ou rectifiées, ou les résidus de leur distillation par de l'acide sulfurique ou par des agents de sulfoconjugaison, on transforme en acides sulfoniques les hydrocarbures aromatiques qui y sont contenus. On lave à l'eau froide, puis à l'eau chaude, on ajoute un alcali, comme la chaux, par exemple, on concentre et déplace les acides sulfoconjugués par l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi un mélange d'acides sulfoniques jaune, inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré, se dédoublant par la chaleur sèche, en anhydride sulfureux et en une huile de couleur verte foncée. L'acide sulfoconjugué lui-même est vert, et ses solutions sont jaunes brunes. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'aniline bouillante, la nitrobenzine, la glycérine. Toutes ces solutions sont fluorescentes. La liqueur aqueuse teint la soie ou la laine en jaune.

Les sels alcalins sont également colorés en jaune, et teignent les fibres animales en nuances jaunes claires.

D'après un second brevet de la même Société (Brevet américain 519036. — 1er mai 1894), on obtiendrait, en traitant les mêmes matières premières par l'acide nitrique, et lavant ensuite à l'eau alcaline, des solutions brunes d'où le sel déplace une couleur analogue à la précédente. Ce nouveau pigment teint le coton mordancé en brun. Il est soluble dans l'eau, l'acétone, et la glycérine. Son sel de calcium est insoluble.

Procédé de blanchiment des huiles minérales. — Addition au brevet 75656, par le Dr A. Wendtland, à Berlin. — (Br. allemand W. 9914. — 28 mars 1894. — 2 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet 75656, consistant à remplacer les composés indiqués audit brevet pour absorber l'oxygène du noir animal, par des huiles végétales brutes, ou par des huiles de poisson.

Description. — Le procédé consiste à traiter les huiles minérales par le noir d'os ; pour empêcher l'oxygène fixé par le noir, d'oxyder certaines substances contenues dans les huiles minérales, et de les transformer en matières colorantes qu'il n'est plus possible d'éliminer, et dont on ne peut débarrasser le produit que par rectification, l'auteur ajoute au pétrole une petite quantité de substances oxydables sur lesquelles se porte d'abord l'action de l'oxygène occlus du noir. A cet effet, il a indiqué dans son premier brevet les huiles siccatives (lin, coton, etc.). Il a reconnu depuis que d'autres huiles végétales, comme l'huile de coco non épurée, ou des huiles de poisson, ajoutées au pétrole dans la proportion de 1/2 à 1 °/o exercent la même action. Pour éliminer ensuite le corps gras, le pétrole blanchi est battu avec une quantité d'alcali caustique suffisante pour saponifier l'huile ajoutée.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Produit alimentaire dit « poudre ovifère » destiné à l'engraissement rapide des volailles ou à la production des œufs, par Brillault, à Beauvais-sur-Niort (Deux-Sèvres). — (Br. 235076. — 20 novembre 1893. — 7 février 1894.)

Objet du brevet. — Mélange de différentes farines et de sels minéraux destinés à l'alimentation de la volaille.

Description. — Cette poudre alimentaire est composée de :

Farine de froment	100 parties.
— fèves	200 —
— fenugrec	100 —
Sel marin	50 —
Epices	30 —
Carbonate de chaux	150 —
Soufre	50 —
Phosphate de chaux	70 —
Gravier fin	100 —
Sulfate de soude	50 —
Charbon pulvérisé	50 —
Poudre d'anis	20 —
Carbonate de fer	30 —

Procédé pour la conservation du lait et de la crème, par Casse, rep. par Josse. — (Br. 234928. — 2 décembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation du lait et de la crème, consistant à les congeler.

Description. — On fait congeler une partie du lait ou de la crème, et on laisse ensuite à une température convenable, pour que la partie congelée se liquéfie et se mélange en fondant au reste, en le refroidissant.

Procédé de conservation des œufs dit « ovulite », par Bouane, 9, quai de la Guillotière, à Lyon. — (Br. 234543. — 3 décembre 1893. — 23 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation des œufs, consistant à les tremper dans une solution étendue de silicate de soude.

Description. — La solution silicatée est faite avec :

Silicate	100 parties.
Eau	1000 —
Carbonate de magnésie	30 —

Procédé de traitement des graines de semaille de diverses sortes de céréales, de graines de betteraves saccharifères, graines fourragères, ainsi que d'autres pour les rendre plus aptes à la culture, par Jensen, rep. par Fayollet. — (Br. 234855. — 16 décembre 1893. — 8 mars 1894.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à tremper les graines pendant un temps relativement court, (environ 5 minutes) et à diverses reprises, une trentaine de fois, dans de l'eau chauffée à 50°-57°, et additionnée d'une quantité convenable d'un mélange en proportions déterminées, de sulfate de potasse carbonaté, et azotate de potasse et phosphate de soude.

Fourrage condensé dit « Fourrage Verkinder », par la Société Dansaert et Lœwenstein, rep. par Chassevent. — (Br. 234886. — 10 octobre 1893. — 10 mars 1894.)

Objet du brevet — Procédé de préparation d'un produit alimentaire destiné à l'alimentation du bétail.

Description. — Ce produit est constitué par le mélange suivant :

Féverolle	15 à 20 kil.
Maïs	5 à 15
Tourteau de colza	8 à 12
Sel	5 à 10
Réglisse	2 à 5
Gentiane	2 à 5
Provende Verkinder	10 à 15

ou, au lieu de cette provende :

Fenugrec	10 à 20 kil.
Chapelure de pain	8 à 10
Poivre noir	500 grammes.
Baies de laurier	1 kil.
Garance	5 kil.

Provende destinée à l'engraissement du bétail, dite « Provende Verkinder », par la Société Dansaert et Lœwesntein, rep. par Chassevent. — (Br. 234887. – 10 octobre 1893. — 10 mars 1894.)

Objet du brevet. — Provende destinée à la nourriture des animaux, composée de pain, garance, fenugrec, topinambour.

Description. — On mélange intimement :

Chapelure	25	kilogr.
Garance	30	—
Fenugrec	12	—
Tubercules de topinambour	5	—
	72	

Procédé chimique d'épuration des moûts provenant de la fermentation des matières sucrées et amylacées par les produits de leur distillation, par Bousson, à Rennes, — (Br. 235274. — 8 janvier 1894. — 28 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'épuration, consistant dans l'alcalinisation des moûts, principalement par un lait de chaux. — 2° Par addition aux moûts alcalinisés d'un chlorure à dose variable, de préférence le chlorure de chaux.

Procédé de conservation des matières alimentaires, par Paulsen, rep. par Casalonga. — (Br. 235883. — 29 janvier 1894. — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de conservation des matières alimentaires, consistant à les enrober d'une substance conservatrice. Cette substance conservatrice est extraite des algues, telles que les *Gelidium, Glycopeltis, Chondrus*, etc., à laquelle on ajoute des matières antiseptiques.

Description. — On ramollit les algues dans l'eau pendant 24 heures, puis on les chauffe pendant 5 à 6 heures à 200°. Ensuite on passe au tamis. Le liquide qui se tamise se prend en gelée. On porte alors la masse dans un bain de paraffine à 200°, et l'on y ajoute pour 1000 parties une solution faite avec

Eau	2.000
Glycérine	250
Alun	50
Acide borique	50

On porte à l'ébullition jusqu'à réduction à 1800 grammes, et on refroidit à 80°. Les matières alimentaires sont immergées dans cette substance maintenue liquide.

CORPS GRAS. — PARFUMERIE. — BOUGIES. — SAVONS.

Savon destiné au blanchissage et au lavage du linge, par Mayer, Lévy, et Philippe, rep. par Blétry. — (Br. 233766. — 3 octobre 1893. — 22 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un savon potassico-sodique, contenant de la résine et du silicate de soude.

Description. — Ce savon se prépare de la façon suivante: On prend :

Lessive de soude contenant 10 kil. de lessive de soude	500 kil.
Carbonate de potasse à 90-92 °/₀	250 —
Colophane	75 —
Savon d'oléine et d'huile de coco	400 —
Carbonate de soude à 90-92 °/₀	400 —
Silicate de soude	75 —

On opère d'après la méthode connue. Ce savon ne serait pas caustique, d'après les auteurs, ce qui paraît difficile, d'après la quantité considérable d'alcalis qu'il contient.

Nouvelle graisse industrielle conservatrice du caoutchouc vulcanisé, pour la lubréfaction des pistons, soupapes, et organes quelconques, en caoutchouc souple, demi-souple ou dur, ainsi que pour le graissage général de toutes les machines, par Giffard, rep. par Bonnet. — (Br. 233878. — 6 novembre 1893. — 26 janvier 1894).

Objet du brevet. — Cette graisse est préparée avec de l'huile de ricin et du suif de mouton épuré.

Transformation des membres de la série du citral (géraniol), en isomères doués d'un poids spécifique plus grand, et d'un point d'ébullition moins élevé, et leurs applications industrielles, notamment comme matière première pour la fabrication des parfums, par Tiemann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234010. — 11 novembre 1893. — 1er février 1894.

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés du géraniol, consistant en ce fait que :

1°) Si l'on traite l'acide géranique liquide $C^{10}H^{16}O^2$ par de l'acide sulfurique à 70° bien refroidi, et si l'on agite le mélange, l'acide liquide se transforme en un isomère qui cristallise facilement à la température ordinaire, et que l'auteur a appelé l'acide isogéranique. Le produit de la réaction est repris par l'éther, et on le recristallise dans l'eau. L'acide isogéranique fond à 103°5 ; l'acide géranique bout à 153° sous 13 m/m. de pression, et l'iso à 138° sous 11 m/m.

2°) Par le même traitement, le nitrile géranique est transformé en nitrile isogéranique. Le nitrile géranique bout à 110° sous 10 m/m. de pression, et l'iso à 87-88° sous 11 m/m. D = 0,8709 pour le premier, et 0,9208 pour le second.

3°) Quand on chauffe le géranolène pendant 3 ou 4 heures avec de l'acide sulfurique à 60 °/₀, il se transforme en isogéranolène. On reprend le produit de la réaction par l'éther, et on distille sur du sodium. Le géranolène bout à 142-143°, et l'iso à 138-140°. D = 1,4368 pour le premier, et 1,4434 pour le second.

Procédé nouveau de préparation du suint, par Buhse, à Gœttingen (Allemagne), rep. par Blétry. — (Br. 234031. — 13 novembre 1893. — 1er février 1894).

Objet du brevet. — Procédé de fabrication du suint, consistant à traiter d'abord le suint impur par une dissolution d'alcalis, suffisante pour saturer les acides libres, en remuant à une température de 70 à 80°, puis le mélange est agité avec la même quantité d'eau et le double de son poids d'éther acétique à 60° C. On obtient deux couches. On les sépare, puis on lave la couche avec deux fois son poids d'eau contenant un peu d'alcali à environ 60° C., pour enlever encore l'acide libre. Puis on lave dans 4 fois son poids d'eau pour enlever l'alcali. On distille l'éther pour obtenir le suint, que l'on dissout dans la benzine, et l'on traite la dissolution par 3 ou 4 fois son poids de charbon animal, à une température de 80 à 90° C. On filtre, puis on retire le suint par distillation, de la benzine.

Procédé chimique de conservation de graisses oléagineuses décortiquées et nues, principalement des arachides, dans le but d'obtenir de meilleurs produits, par Cari-Mantrand, Poulain et Garbet, Cours Descelliers (Marseille). — (Br. 234038. — 18 novembre 1893. — 1er février 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les arachides dans une solution de silicate de soude étendue de 5 à 6 fois son poids d'eau.

Procédé d'extraction du principe odorant de l'iris, par Rigaud. — (Br. 234350. — 27 novembre 1893. — 16 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du principe odorant de l'iris, consistant à traiter la poudre d'iris par du bisulfite de soude à 25° Bé, ne contenant qu'un faible excès d'acide sulfurique, puis à filtrer, et à décomposer la combinaison bisulfutique par du carbonate de soude, et enfin, à enlever le principe odorant par l'éther.

Préparation du rhodinol (essence de rose), par Monnet, rep. par Lépinette et Rabilloud, à Lyon. — (Br. 234540. — 4 décembre 1893. — 23 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du rhodinol du *Pelargonium odoratissimum*, consistant à soumettre l'essence de pelargonium à une distillation fractionnée dans le vide, à transformer en éther acétique, puis à saponifier l'éther.

Description. — On soumet l'essence à la distillation fractionnée dans le vide, de manière à séparer ce qui passe de 120 à 130°. Les portions supérieures et inférieures sont mises de côté pour d'autres préparations. Cette portion distillant à 120-130°, est transformée en acide acétique. Pour cela, on mélange 1 kil. 510 de rhodinol brut avec 1 kil. 160 d'anhydride acétique. On place dans un autoclave émaillé, et l'on chauffe au bain d'huile pendant 8 heures à 140-150°. On lave à l'eau alcalinisée le produit de la réaction, puis on rince à l'eau pure. Le produit est distillé dans le vide ; on recueille ce qui passe entre 127 et 132° ; c'est l'éther acétique du rhodinol. On saponifie cet éther par la potasse en quantité moléculaire, mais un peu en excès. On laisse reposer une heure, en agitant de temps en temps ; puis on distille l'alcool sous pression réduite, de manière à ne pas atteindre 100°. On lave le résidu de la distillation jusqu'à ce qu'il ne donne plus de réaction alcaline, on obtient ainsi un produit ayant absolument les propriétés de l'essence de rose.

Nouvelle composition pour le blanchissage du linge, par Demonille, Gross, et Leitdofer, rep. par la Société internationale des inventeurs modernes. — (Br. 234552. — 5 décembre 1890. — 23 février 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer à du savon du pétrole et de l'acide acétique, et à aromatiser à volonté.

Description. — A du savon d'huile minérale (?) à base de potasse, on ajoute environ 120 gr. d'éther de pétrole, et 70 gr. de pétrole distillé très pur, par kilog. de savon, puis on additionne de 32 gr. d'acide acétique, et on aromatise si l'on veut. Pour employer ce produit, on fait d'abord tremper une partie du linge dans l'eau froide, et on ajoute 800 gr. du savon en question par 20 litres d'eau. On chauffe ensuite le tout, linge et dissolution, pendant un quart d'heure, puis on passe le linge dans l'eau.

Nouveau système d'épuration des huiles et corps gras, décolorant en même temps les huiles de pulpes et de marcs d'olives, par Gauneille, chez Columeau, place Costebelle, à Avignon (Vaucluse). — (Br. 234899. — 22 décembre 1893. — 10 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé d'épuration des huiles et corps gras, consistant à les traiter par une solution de chlorure de sodium ou autre sel.

Description. — On commence par séparer les impuretés grossières qui souillent ces corps, en les pressant à chaud à une température de 75°, dans des scourtins de sparte ou de crin. Cette opération faite, on fluidifie par la chaleur, sans dépasser la température de 90°. Puis, on ajoute le corps épurateur, et on laisse reposer à la température de 50°. En moyenne, pour épurer 100 kilogrammes de corps gras ordinaire, il faut 100 kilogrammes d'une solution de chlorure de sodium ou autre sel, c'est-à-dire 40 °/o de ces sels, la solution étant à ce titre.

Perfectionnements dans le traitement des graisses de laine et la séparation de leurs constituants, par Hutchison, rep. par Brandon. — (Br. 245261. — 3 janvier 1894. — 28 mars 1894. — Br. anglais du 5 avril 1893).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les graisses de laine, pour en retirer le lanichol ou cholestérine de laine, en les faisant bouillir avec de l'eau contenant du chlorure de sodium, une combinaison de résine et d'alcali ; puis à faire bouillir de nouveau la graisse avec une grande quantité d'eau contenant suffisamment d'alcali caustique ou carbonaté, pour saturer les acides libres présents, et pour faire partir le savon en une solution à la surface de laquelle monte le lanichol.

Procédé pour la fabrication d'un produit à odeur de musc appelé *Succinol*, par Lamber Telkis, à Liège. — (Br. 235395. — 9 janvier 1894. — 2 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à rectifier l'huile de succin. La partie qui distille à 100° est recueillie, on la traite par un éther haloïde, de manière à obtenir un dérivé de substitution, que l'on rectifie et transforme en dérivé nitré à odeur de musc.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES

Procédé pour la production de colorants par la condensation de diazosafranines avec des amidonaphtols, par la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234689. — 9 décembre 1893. — 2 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants basiques teignant le coton mordancé au tannin, en noir bleu solide au lavage et à la lumière, en combinant les diazosafranines en solution alcaline ou acide, avec les amidonaphtols.

Description. — Exemple : 34 kilogrammes de safranine $C^{20}H^{19}Az^4Cl$ sont dissous dans l'eau, diazotés après addition d'acide chlorhydrique, avec 7 kilogrammes de nitrite de soude. On ajoute la combinaison diazoïque obtenue à 16 kilogrammes d'α_1-β_4-amidonaphtol dissous dans 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Au bout de peu de temps, la formation du colorant est terminée. Le colorant est précipité en grande partie. Après précipitation par le chlorure de sodium, on filtre ; le colorant est facilement soluble dans l'eau avec une nuance bleu noir ; on peut également combiner en solution alcaline et précipiter ; on peut aussi remplacer l'α_1-β_4-amidonaphtol par l'α_1-β_4, l'α_1-α_3, l'α_1-α_4, le β_1-β_4-amidonaphtol.

Procédé pour la préparation d'acides sulfaniliques alkylés, et de nouveaux colorants de la série du triphényl et diphénylnaphtylméthane, par la Société Farbenfabriken Bayer, rep. par Dobler. — (Br. 217020. — 1er décembre 1893. — 26 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux colorants, consistant dans l'emploi des diamidobenzophénones alkylées, que l'on combine avec l'α-naphtylamine monométhylée ou éthylée, ou avec la p.-méthoxyphényl-α-naphtylamine, en présence de l'oxychlorure de phosphore.

Description. — On mélange 8 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzophénone, avec 8 kilogrammes de p.-éthoxyphényl-α-naphtylamine, et on y ajoute, en agitant bien, peu à peu 5 kilogrammes d'oxychlorure de phosphore. En peu de temps, la réaction commence, et, après un repos de quelques heures à la température ordinaire, la fonte prend une apparence métallique et cristalline ; on la chauffe pendant quelque temps à 107-110° et, après l'avoir pulvérisée, on la traite par l'eau froide, on la dissout dans l'acide chlorhydrique à 15 °/o, et on précipite le colorant par addition d'eau. Le produit ainsi formé se dissout aisément dans l'eau chaude, et teint la laine et le coton mordancé au tannin en nuance bleu verdâtre.

Procédé de préparation de bases nouvelles au moyen des chrysoïdines ; transformation de ces bases en mono et disulfoconjugués, et préparation de matières colorantes qui en dérivent, par la Société *dite* Actien Gesellschaft für anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 234521. — 4 décembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les chrysoïdines avec les aldéhydes, et donnant des bases répondant à la formule :

```
              Az
R¹ — Az —  /\    /\
          |  |  |  |
R — C —    \/    \/ AzH³
    /      Az
   H
```

très-stables, même à 170-180°, en présence des acides minéraux.

Description. — Exemple : 25 kil. de chrysoïdine (chlorure de diamidoazobenzol) et 11 kil. de benzaldéhyde, sont dissous dans 11 kilog. d'acide chlorhydrique concentré, et 50 kilog. d'acide acétique ordinaire. On chauffe au bain-marie 6 heures, jusqu'à ce que la matière colorante ait disparu. On verse ensuite dans 1,000 litres d'eau, on filtre, quelques flocons bruns se séparent, et on précipite la base par le carbonate de sodium. Le précipité est repris par l'acide sulfurique dilué à chaud. Par refroidissement, le sulfate se sépare en aiguilles blanches ; la base séparée de ce sulfate, est tout à fait blanche et insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine à chaud, et se sépare à froid en aiguilles fusibles au-dessus de 230°. Le sulfo s'obtient en faisant agir 3 ou 6 parties d'acide sulfurique à 20 0/0 d'acide fumant, sur une partie de base à une température de 50 à 70°. Ce sulfo est peu soluble dans l'eau, mais ses sels se dissolvent. Le disulfo s'obtient en opérant à 100°. Cette base forme des diazo très stables.

Production de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide métaphénylènedisulfonique. — Cert. d'addition au brevet pris le 22 juillet 1893, par la Société Badische anilin und Sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 231694. — 25 novembre 1893. — 21 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la combinaison de 2 molécules de dérivés diazoïques semblables ou différents, avec une molécule d'acide métaphénylènedisulfonique.

Description. — Exemple : On diazote 12 k. 95 de chlorhydrate d'aniline avec 6 k. 95 de nitrite de soude, et 15 kilog. d'acide chlorhydrique à 30 0/0. La solution, qui forme 500 litres, est additionnée de 26 k. 8 de métaphénylènedisulfo, 85 kilog. d'acétate de soude, et 500 d'eau. On remue, puis on agite alors le diazo formé avec 36 kilog. de primuline, 6 k. 95 de nitrite, 500 d'eau, et 49 d'acide chlorhydrique à 30 0/0. La réaction est terminée au bout de quelques jours ; puis, on chauffe à l'ébullition, et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on traite ensuite par le carbonate de soude. On sèche, on pulvérise ; on a ainsi une poudre brune soluble dans l'eau en brun orangé, teignant le coton non mordancé en nuance orangé rougeâtre. On peut remplacer l'aniline par ses homologues ou leurs sulfo.

Procédé de préparation de nouvelles matières premières colorantes basiques dérivant du méta-amidocrésol et de ses dérivés monoalkylès, par la Société Léonhardt, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234786. — 18 décembre 1893. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de mononitrosomonoalkylamidocrésols, ou de leurs sels, puis de matières colorantes, consistant à faire réagir : 1° Les dérivés mononitrosés des dialkylmétaamidophénols ou des monoalkylmétamidocrésols, ou des deux derniers dialkylés, ou les azo de ces corps, ou les azo du métaamidocrésol, sur le métaamidocrésol ou ses dérivés monalkylés ; 2° sur les amines aromatiques ; 3° les dérivés paranitrosés des amines aromatiques ou les quinonedichlorimides, ou les paraamido azo-composés, ou les paradiamines aromatiques, sur le méta-amidocrésol, ou ses dérivés alkylés.

Description. — Pour préparer les mononitrosomonalkylamidocrésols, on peut suivre la méthode suivante : 1 k. 5 de monoéthylmétamidocrésol sont dissous dans 60 litres d'eau et 1 k. 2 d'acide chlorhydrique à 30 0/0. La solution refroidie par de la glace est additionnée de 8 kilogr. d'une solution aqueuse de nitrite de soude à 10 0/0. La liqueur se colore en peu de temps en rouge jaunâtre, et le mononitroso-composé se sépare sous forme d'un précipité cristallin ; le nitrosocrésol fond en se décomposant à 19°, le dérivé méthylé à 150°. Les azodérivés de l'amidocrésol s'obtiennent de la manière connue. Ainsi, on peut obtenir le benzolazoamidocrésol, en diazotant 1 mol. d'aniline, et en faisant couler le diazo obtenu dans une solution d'une molécule de métaamidocrésol. Le précipité orangé qui se forme est recueilli. Pour préparer les matières colorantes, on dissout les produits dans l'alcool, et les colorants varient du bleu au bleu violacé.

1° On mélange, par exemple, 6 kilog. d'amidocrésol, 16 kilog. de chlorhydrate de nitrosodiéthylmétaamidocrésol, et 40 litres d'alcool, on chauffe à reflux, jusqu'à ce que la réaction soit terminée, et que le nitrosodérivé ait disparu. On dilue avec encore 200 litres d'eau chaude, on élimine quelques impuretés en additionnant d'eau et 1 kil. d'acétate de soude, puis on précipite la solution refroidie et filtrée, par le chlorure de sodium et le chlorure de zinc. Ce colorant teint le coton-tannin en bleu.

2° On peut employer la paratoluidine de la façon suivante : 13 kil. de mononitrosomonométhylamidocrésol sont chauffés à reflux avec 8 kil. de métaamidomonométhylparatoluidine, 13 kil. de HCl à 30 0/0, et 30 litres d'alcool. Quand la liqueur a une coloration bleuâtre, on dilue avec environ 400 litres d'eau chaude, on élimine les quelques impuretés, par addition d'environ 15 kil. d'acétate de soude, on filtre, et on précipite par le chlorure de sodium, et le chlorure de zinc. Teint le coton tanné en bleu.

3° 18 kil. de chlorhydrate d'α-naphtylamine, 32 kil. de benzolazoamidocrésol, 15 litres d'acide chlorhydrique à 30 0/0, 200 litres d'alcool sont traités comme ci-dessus. La matière colorante teint le coton tanné en bleu violacé.

Procédé de préparation de composés azoïques dérivant de l'α_1-α_4-azimidonaphtaline, par la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234837, — 15 décembre 1893. — 8 mars 1894.)

Objet du brevet. — L'acide α_1-α_4-naphtylènediamine β_2-β_3-disulfo peut être combiné avec des corps diazoïques. En les traitant avec des acides minéraux, ou avec des alcalis caustiques, les colorants azoïques ainsi obtenus sont transformés dans les combinaisons azoïques correspondantes de l'α_1-α_4-amidonaphtoldisulfonique. Mais, si l'on essaie d'obtenir une réaction analogue avec l'acide nitreux, on remarque qu'une molécule du colorant absorbe une molécule d'acide nitreux, et qu'une molécule du colorant reste stable. Cette réaction amène la formation du groupe azinique caractéristisque. La réaction est la même pour tous les corps azoïques des acides mono et disulfoniques de l'α_1-α_4-naphtylènediamine examinés jusqu'ici, d'une façon générale. Ces colorants montrent une certaine ressemblance avec les dérivés azoïques correspondants des acides α_1-α_4-dioxynaphtaline sulfoniques. Leurs nuances sont très pures, et un peu plus bleues que celles des colorants de dioxynaphtaline; ils sont très résistants à la lumière.

HAz — Az = Az

Description. — Exemple : On diazote 27 kilogr. 6 de p.-nitraniline, et on combine en solution acide avec 75 kilogr. d'acide α_1-α_4-naphtylènediamine-β_2-β_3-disulfonique ; lorsque la formation du colorant est terminée, on ajoute 23 kilogr. de nitrite de soude. Le précipité de couleur foncée reste d'abord en solution, puis on abandonne quelque temps au repos ; la matière colorante azimidique commence à se séparer en aiguilles rouge jaunâtre. Au bout de quelques heures, on filtre. Le colorant teint la laine en bain acide en rouge fuchsine.

Préparation du mononitrosodiméthylmétamidoparacrésol, et des matières colorantes bleues basiques qui en dérivent, par la Société Léonhardt et Cie, à Bâle. — Cert. d'add. au brevet pris le 31 août 1892. — (Br. 234057. — 5 novembre 1893. — 16 février 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes, en se servant pour la condensation avec les amines aromatiques, au lieu du mononitrosodiméthylmétamidocrésol, des azo dérivés du diméthylmétamidocrésol.

Description. — Exemple : 15 kilogr. de chlorure de benzolazodiméthylmétamidocrésol sont chauffés avec 6 kilogr. d'α-naphtylamine, 4 kilogr. d'acide chlorhydrique à 30 °/₀, et 40 kilogr. d'alcool, dans un appareil à reflux, pendant quelques heures. La masse se colore après quelques heures, en bleu intense, et après refroidissement, la plus grande partie du colorant cristallise. On lave à l'alcool, puis on sèche.

Procédé de préparation de la β-naphtoquinone et de la β-naphtohydroquinone, par

la Société Farbenfabriken Bayer. — Cert. d'add. au brevet pris le 6 février 1893. — (Br. 227675. — 15 décembre 1893. — 6 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir les dérivés nitrosés des m-oxyanilines alcoylés ou des m-oxyo-toluidines alcoylés sur la β-naphtohydroquinone ou l'α_1-amido-β_1-naphtol, ou β-amido-naphtol, en présence d'un dissolvant ou d'un diluant, et à transformer le produit de condensation ainsi obtenu en matières colorantes solubles à l'eau, par traitement par les agents de sulfonation.

Description. — A une dissolution de 16 p. de naphtohydroquinone dans à peu près 400 p.d'alcool, on ajoute 24 parties de chlorhydrate de la nitroso-m-oxydiéthylaniline, et ensuite une solution aqueuse concentrée de 8 p. d'acétate de soude cristallisé. On chauffe dans un appareil à reflux au bain-marie. Après quelque temps, le contenu du récipient est transformé en une matière bleue violacée, de laquelle, en continuant à chauffer, il se sépare peu à peu des cristaux du colorant formé. Après un chauffage d'à peu près 12 heures, on chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation, on ajoute au résidu de l'eau, et on filtre le colorant insoluble dans l'eau, qui se sépare sous forme de cristaux brun-rougeâtres. Pour transformer cette matière colorante en produit sulfoné, on l'introduit dans trois fois son poids d'acide sulfurique à 25 0/0 d'anhydride, et on chauffe à 90 ou 100°. Quand un échantillon dilué avec de l'eau additionnée d'acétate de soude se dissout avec une couleur bleue, on verse la masse refroidie dans l'eau additionnée de glace, on neutralise la plus grande partie de l'acide sulfurique par du carbonate de soude, on ajoute un excès d'acétate de soude, et on sépare le sel de soude ainsi formé, par filtration.

Production des cyanides des diamidobenzhydrols alcoylés, par Weil, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 234949. — 20 décembre 1893. — 13 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé pour la production de cyanides des diamidobenzhydrols alcoylés, par le traitement des diamidobenzhydrols alcoylés, par l'acide cyanhydrique libre ou naissant, oxydation pour obtenir des diamidodiphénylméthanoxycyanides alcoylés, au moyen du peroxyde de manganèse ou autres.

Description. — On prend, pour produire le tétraméthyldiamidodiphénylméthanecyanide, 2 kilogr. 7 de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, on les dissout dans 1 kilogr. d'alcool, et on ajoute 4 kilogr. d'acide cyanhydrique à 50 0/0. Au bout de 12 à 24 heures, on sépare des cristaux que l'on épuise par l'alcool, puis à l'eau, et qu'ensuite on sèche. Pour former l'oxycyanide, on prend 5 kilogr. 6 du tétraméthylcyanide ci-dessus, on les dissout dans 7 kilogr. 500 d'acide chlorhydrique à 29,6 0/0 dilué à 500 pour 1, et 16 kilogr. de peroxyde de plomb à 30 0/0. On précipite le plomb par le carbonate de soude, on sature de sel de cuisine, on épuise et sèche à une douce température.

Production d'une nouvelle matière colorante noire solide, par Monnet, rep. par Lépinette et Rabilloud, à Lyon. — (Br. 234992. — 23 décembre 1893. — 15 mars 1894).

Objet du brevet. — Matière colorante noire soluble dans l'eau, teignant la laine, la soie et le coton, en nuance noire très solide au savon et à l'air.

Description. — Dans 100 litres d'eau bouillante, on dissout 20 kilogr. de bichromate de potasse. On ajoute 200 kilogr. de résorcine, puis on maintient l'ébullition. On ajoute 20 kilogr. de nitrite sec, et on continue à chauffer, jusqu'à ce que la nuance soit produite. Puis, on termine la dessiccation au bain-marie. Le produit est soluble dans l'eau en violet noir, teint la laine et la soie en bain légèrement acidulé; un peu d'émétique favorise la teinture. Au savonnage, la nuance gagne en beauté et en intensité.

Procédé de production de colorants disazoïques de l'acide β-chloro α_4-β_3-naphtolsulfonique, par la Manufacture lyonnaise des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235022. — 22 décembre 1893. — 15 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants disazoïques, dérivés de l'acide β-chloro-α-naphtolsulfonique, obtenu de l'acide γ-amidonaphtolsulfonique, par l'échange du chlore contre AzH^3, en combinant une molécule du dérivé tétrazoïque de paradiamine, ou bien avec deux molécules de cet acide seules, ou avec une molécule de cet acide et une autre molécule d'une amine, d'un phénol, ou d'un amidonaphtol.

Description. — Exemple : 23 kilogr. de diamidoéthoxydiphényle sont tétrazotés, et la combinaison est ajoutée à la solution alcaline de 56 kilogr. d'acide β-chloro-α_4-β_3-naphtolsulfonique (cet acide est obtenu par l'action du chlorure de cuivre sur l'acide γ-amidonaphtol diazoté). Il se dégage de l'azote, et l'on obtient un acide chloré. Au bout de 12 heures, on chauffe à 60° C., et on filtre le colorant précipité. Il teint le coton non mordancé en bleu foncé.

Procédé de fabrication de nouveaux dérivés d'alizarine et de ses analogues. Cert. d'add. au brevet, pris le 23 juin 1890, par la Société Fabbenfabriken. — (Br. 206564. — 16 janvier 1894. — 6 avril 1894.)

Objet du brevet. — Perfectionnement consistant à traiter, en présence de l'ammoniaque, des amines primaires ou secondaires, les oxyanthraquinone (di, tri, tetra, penta, hexa) ou leurs dérivés quinoléiques, ou les produits que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré ou fumant sur la dinitroanthraquinone en présence ou absence de sesquioxyde de soude, d'acide borique, etc., par des agents chimiques dégageant de l'oxygène, par exemple les sels de l'acide persulfurique.

PAPETERIE — PATES ET MACHINES A PAPIER

Procédé d'extraction à froid de la cellulose du bois, de la paille, et en général des plantes fibreuses, par MAX COULON et Dr RICHARD GODEFROY. — (Br. 234400 — 28 novembre 1893 — 20 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de cellulose à froid, consistant à traiter la cellulose de bois, paille et autres, par de l'hypochlorite de chaux, et ensuite par une solution alcaline de soude ou autre.

Description. — On traite le bois pulvérisé par une solution d'hypochlorite de chaux à 2 °/₀ ou plus de chlore actif, et on l'y laisse séjourner de 6 à 60 heures, selon la qualité et la couleur de la cellulose à obtenir ; puis on retire le bois, et on le défibre. Ensuite, on le met dans une solution alcaline de soude ou autre à 1 °/₀, et on l'y laisse séjourner plus ou moins longtemps. On lave ensuite à l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et enfin à l'eau pure. On obtient aussi de la cellulose blanche.

Mode de traitement du chlorure de chaux industriel dans le but d'en faire servir la partie non utilisée à la fabrication d'un précipité susceptible d'être employé comme charge dans la papeterie ou pour toutes autres applications, par BOUCHAUD-PRACEIQ, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235862 — 27 janvier 1894 — 18 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le chlorure de chaux par l'acide sulfurique, puis à utiliser le sulfate de chaux formé et le chlore dégagé.

Description. — Pour cela, on traite du chlorure de chaux par son poids d'acide sulfurique ; il se précipite du sulfate de chaux, et il se dégage du chlore, qu'on fait passer dans des marcs de chlorure de chaux, pour le transformer en hypochlorite et chlorure. On peut remplacer l'acide sulfurique par un bisulfate soluble. Le sulfate calcique formé sert à charger le papier.

Perfectionnements dans le procédé d'extraction des produits utiles des liquides provenant du traitement de la cellulose et de fibres par le procédé au sulfite, par EKMANN, Ingénieur-Chimiste à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235977 — 30 janvier 1894 — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre d'abord la liqueur sulfitée alcaline, au moyen d'une base convenable, puis à la concentrer et à y ajouter une petite quantité d'un acide convenable ou d'alun, sulfate d'alumine, bisulfate de soude, pour améliorer la couleur, et à ajouter encore un sel soluble convenable pour séparer de la liqueur un produit ressemblant ou ayant des propriétés semblables à celles de la dextrine. Après enlèvement de ce produit analogue à la dextrine, et addition de gélatine ou de colle à la liqueur, on obtient un produit qui convient pour encoller, mordancer, et même pour séparer et récupérer les sels qui ont servi à séparer le produit analogue à la dextrine.

Description. — Pour mettre en œuvre ce procédé, on opère de la façon suivante : Les liqueurs bisulfitiques sont évaporées à une température de 85° jusqu'à 63° Twaddle. Puis, on alcalinise la liqueur, et on ajoute ensuite de l'acide pour la clarifier, et on additionne enfin par 300 p. en poids de la liqueur 100 p. de sulfate de magnésie. La matière mucilagineuse appelée « Dextrone » par l'auteur monte à la surface, et on la recueille.

ENGRAIS ET AMENDEMENTS

Cuir assimilable pour engrais et son mode de préparation, par CABOSSE, rep. par Bonnet. — (Br. 233877. — 6 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation du cuir en un produit azoté assimilable pour engrais, et consistant à traiter le cuir par un sel à acide volatil, et à base formant avec le tannin du cuir un tannate soluble.

Moyen nouveau permettant de diminuer notablement les pertes d'acide phosphorique dans la fabrication des superphosphates, par BARTH, rep. par Armangaud aîné. — (Br. 234912. — 25 novembre 1893 — 16 février 1894.)

Objet du brevet. — Appareil destiné à empêcher la perte d'acide phosphorique qui se trouve entraîné dans la préparation des superphosphates.

Perfectionnements dans le traitement des eaux et matières d'égout, et production d'engrais avec ces eaux et matières, par THE SEWAGE TRANSMUTATION COMPANY LIMITED, rep. par Blétry. — (Br. 234352. — 27 novembre 1893. — 16 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des matières d'égouts et autres matières semblables, et production de substances fertilisantes avec ces matières, consistant d'abord à les désinfecter, à laisser écouler l'excédent d'eau, puis à mélanger avec des scories basiques, des sulfates acides de potasse et d'ammoniaque, et dans certains cas, à ajouter du silicate de potasse soluble dans la proportion voulue, enfin à incorporer dans le mélange de la terre végétale finement criblée, de la terre de tourbe ou de la boue de route, et à sécher.

Description. — Les matières d'égouts étant séparées de leur excédent d'eau, on y ajoute les sels indiqués ci-dessus, en proportion variable, suivant l'usage auquel le produit est destiné.

1° *Pour la culture des tubercules et les cultures ordinaires.* Pour chaque mètre cube, on ajoute environ

Sulfate acide de potasse...........	8 kilogr. 300
— d'ammoniaque.......	8 — 300

scorie basique — moitié du poids de la boue, et on mélange intimement.

2° *Pour cultures de céréales*, on prend :

Mélange précédent	16 kilogr. 600
Silicate de potasse	8 — 300

3° *Pour culture de fleurs, tomates, vignes, houblon, et autres plantes exigeant une alimentation forte*, on prend :

Mélange précédent	16 kilogr. 600
Scorie basique	16 — 600

Procédé d'enrichissement des phosphates connus ordinairement sous le nom de craies grises, craies phosphatées, phosphates crayeux, etc., par Pitet, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 234462. — 1er décembre 1893. — 20 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de craies phosphatées par le chlore, de manière à transformer la chaux non combinée à l'acide phosphorique, en chlorure de calcium et hypochlorite de chaux soluble.

Description. — Pour cela, on commence par calciner les phosphates crayeux pour enlever l'acide carbonique, puis on fait passer un courant de chlore sur le produit humecté de la calcination (1).

DIVERS

Perfectionnements aux insecticides, par White, rep. par Josse. — (Br. 231604. — 18 juillet 1893. — 25 octobre 1893.)

Objet du brevet. — Préparation d'insecticides servant à protéger la vie des plantes contre les attaques des insectes ou parasites nuisibles.

Description. — On dissout :

Foie de Soufre	50 kilogr.
dans eau	34 litres 07

à une douce chaleur. D'autre part, on fait une solution à chaud de

Savon noir pâteux	152 kilogr. 400
dans eau	681 — 53

puis on mélange les deux solutions. Pour employer cette solution, on l'ajoute à 25.557 litres d'eau.

Procédé de fabrication de colle avec des déchets de peaux de lapins secrétées sans mercure, par Totin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231990. — 5 août 1893. — 10 novembre 1893.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par les acides azotique ou chlorhydrique les déchets de peaux de lapins secrétées sans mercure, de manière à neutraliser la potasse qui a servi à leur traitement, puis, après un contact de 6 à 8 heures, on cuit à la manière ordinaire, après élimination du liquide, et addition d'eau.

Perfectionnements dans la fabrication des ciments magnésiens, par Gheude, rep. par Chassevent. — (Br. 235585. — 17 janvier 1894. — 9 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une magnésie exempte de carbonate, d'un laitier basique, et dans l'absence d'un excès de chlorure de magnésium.

Procédé de désinfection des eaux d'égouts naturelles ou chargées de matières de vidange, par Pommier, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 234473. — 1er décembre 1893. — 20 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de sulfate d'alumine anhydre obtenu par la calcination au rouge de terres alumineuses et auxquelles on ajoute de l'acide sulfurique bouillant. On obtient ainsi une masse anhydre, dure, que l'on pulvérise et additionne aux matières à désinfecter.

Système d'enveloppes calorifuges imperméables destinées au revêtement des chaudières, tuyaux à vapeur, et récipients quelconques, par Oliva, Chemin des Chartreux, 69, Marseille. — (Br. 234012. — 16 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Calorifuge constitué par un mélange de terre réfractaire, de pâte de carton, de goudron et charbon.

Description. — On mélange les produits suivants, et dans les proportions indiquées :

Pâte de carton	30 kil.
Terre réfractaire	20
Charbon	15
Eau	15
Goudron	20

Procédé pour empêcher les lampes à incandescence de noircir, par Laur. — (Br. 235722. — 23 janvier 1894. — 12 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à empêcher les lampes à incandescence de noircir, et basé sur ce fait que la formation de la poussière noire qui se dépose sur les lampes à incandescence, est due à la volatilisation du platine, ce qui est une preuve d'impureté ou de modifications apportées par l'écrouissage, et par conséquent le but du brevet est d'éviter ces altérations.

Description. — Pour cela il suffit de faire passer un fort courant électrique à travers le fil avant de l'employer. Celui-ci se rompt où il y a des impuretés ou des irrégularités. On peut se servir de plusieurs fils tordus les uns sur les autres, ou bien d'un ruban au lieu d'un fil étiré.

(1) Nous avons indiqué déjà l'emploi de l'acide sulfureux pour l'enrichissement des craies phosphatées, le bisulfite de chaux formé pouvant être utilisé dans l'industrie de la cellulose.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS.

Procédé de préparation de bases méthylées, par le Dr Wilh. Eschweiler, à Hannovre. — (Br. allemand E. 4026. — 16 décembre 1893. — 14 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de bases azotées secondaires ou tertiaires, consistant à chauffer des amines primaires ou secondaires, ou leurs sels, avec de l'aldéhyde formique en présence ou en l'absence d'eau.

Description. — On obtient par exemple la méthylepipéridine, en mélangeant de la pipéridine — 1,000 parties, avec de l'aldéhyde formique — 530 parties, sous forme de solution aqueuse à 40 %. Le mélange est fait à froid, puis enfermé dans un autoclave, et chauffé peu à peu jusqu'à 150°C, pendant 3 à 6 heures. Après refroidissement, on ajoute de l'hydrate de potassium à la liqueur; la base se sépare à l'état huileux; on la sèche en la traitant à nouveau par la potasse récemment fondue, et en l'agitant sur quelques fragments de sodium, et enfin en distillant.

Pour préparer la diméthyléthylamine, on mélange :

Ethylamine (en solution aqueuse)...........	1.000 parties.
Aldéhyde formique (solution à 40 %)......	2.000 —

Le mélange fait à froid est chauffé comme précédemment pendant 6 heures à 150° C. On déplace et traite la base comme dans l'exemple 1.

Au lieu d'aldéhyde en solution aqueuse, on peut prendre un mélange d'oxyméthylène et d'eau, de paraldéhyde formique et d'eau, ou bien l'oxyméthylène ou la paraldéhyde anhydre.

Procédé de préparation de sulfocyanures zinciques doubles des alcaloïdes du coca, par le Dr R. Henriquès, à Berlin. — (Br. allemand H. 14532. — 28 mars 1894. — 18 juin 1894).

Objets du brevet. — 1°. — Procédé de préparation de sels doubles zinciques de la cocaïne, insolubles dans les solutions de sulfocyanure de zinc (des sulfocyanures doubles analogues sont formés aussi par les autres alcaloïdes du coca) consistant à précipiter les solutions aqueuses des sels de cocaïne par des dissolutions de sulfocyanure de zinc ou de sels de zinc, et d'un sulfocyanure soluble ;

2°. — Procédé d'extraction des alcaloïdes des feuilles de coca, consistant à traiter l'extrait aqueux de ces feuilles, ou l'extrait obtenu par infusion des feuilles de coca dans des solutions d'un sel de zinc, ou l'infusion avec un sulfocyanure par un précipitant approprié d'après le § 1, c'est-à-dire dans le premier cas par le sulfocyanure de zinc ou un mélange d'un sel de zinc quelconque et d'un sulfocyanure soluble; dans le second cas, par un sulfocyanure ; dans le troisième, par un sel de zinc.

Description. — En ajoutant à la dissolution d'un sel de cocaïne débarrassée de l'excès d'acide, du sulfocyanure de zinc, ou un mélange de sel zincique et d'un sulfocyanure soluble, on obtient un volumineux précipité blanc qui se dépose assez vite, et dont la formule est :

$$Zn\,(CAzS)^2 + 2\ (\text{Cocaïne}\ HCAzS)$$

Ce sel est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les acides minéraux; mais il est tellement peu soluble dans les solutions étendues de sulfocyanure de zinc, que des liqueurs contenant 1/12,000 de cocaïne sont encore précipitées par ce réactif.

Ce sel fond à 80° C. Les alcalis caustiques ou carbonatés le décomposent déjà à froid, en mettant en liberté la cocaïne, et formant de l'hydrate ou du carbonate de zinc, et une solution de sulfocyanure alcalin.

Les autres alcaloïdes de la feuille de coca, ceux du moins qui sont des éthers de l'ecgonine, se comportent de la même manière.

Sur cette propriété des rhodanates doubles zinciques de la cocaïne et des alcaloïdes analogues, l'auteur base une méthode d'extraction des alcaloïdes de la coca.

L'extrait aqueux des feuilles de coca, concentré autant que possible, est additionné d'une solution de sulfocyanure de zinc, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de réactif cesse de provoquer un précipité. Après décantation de la liqueur surnageante, on recueille le précipité, on le lave avec la liqueur de rhodanate de zinc, et le décompose ensuite directement avec une solution de carbonate de sodium. On filtre le mélange de carbonate de zinc et d'alcaloïdes libres, on l'exprime et le sèche à basse température. On en extrait la cocaïne et ses analogues par l'éther, la benzine, ou tout autre solvant convenable.

Au lieu d'extraire les feuilles de coca à l'eau, on peut employer à cet effet une solution étendue d'un sel de zinc, et précipiter ensuite par un sulfocyanure alcalin, ou inversement.

Procédé de préparation de p.-anisolurée ou de p.-phénétolurée, par le Dr E. Trauber, à Berlin. — (Br. allemand T. 4010. — 18 janvier 1894. — 25 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la paraméthoxyphénylurée, ou de la para-éthoxyphénylurée, consistant à traiter l'oxyphénylurée en solution dans l'alcool concentré ou étendu, ou en

solution aqueuse, par un équivalent d'alcali, et un équivalent d'un éther halogéné éthylique ou méthylique.

Description. — C'est l'application des procédés généraux d'éthérification des phénols à l'oxyphénylurée. On opère, par exemple, avec :

P.-oxyphénylurée............	608 grammes.
Alcool......................	2 litres 500.
Potasse caustique (KOH)......	225 grammes.
Eau.......................	1 litre.
Iodure d'éthyle..............	650 grammes.

Après 2 heures d'ébullition au réfrigérant à reflux, l'opération est terminée. Par le refroidissement, l'éthoxyphénylurée cristallise.

La p.-oxyphénylurée se prépare au moyen du p.-amidophénol. L'auteur obtient ce dernier composé, en fondant avec les alcalis l'acide p.-oxyazobenzolsulfonique, et réduisant le p.-dioxyazobenzol, produit de la fusion alcaline.

Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde salicylique avec la p.-phénétidine ou la p.-anisidine, par le Dr J. Roos, à Francfort-s.-M. — (Br. allemand R. 7710. — 15 décembre 1892. — 25 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de produits de condensation de l'aldéhyde salicylique avec les éthers éthylique ou méthylique du p.-amidophénol, consistant à mettre ces constituants en présence, avec ou sans le concours d'un solvant.

Description. — Molécules égales d'aldéhyde salicylique et d'un éther du p.-amidophénol réagissent en formant un produit de condensation avec élimination d'eau. La réaction se déclare à froid, et le mélange s'échauffe fortement. En se refroidissant, le produit se prend en masse cristalline. Ces composés s'obtiennent facilement purs par cristallisation dans l'alcool.

Procédé de préparation d'une base dérivée de l'amido-acétaldéhyde, par Chemische Fabrik auf Aktien, anciennement E. Schering, à Berlin. — (Br. allemand C. 4775. — 16 octobre 1893. — 25 juin 1894.)

Objets du brevet. — 1°. — Transformation de l'amido-acétaldéhyde en sels d'une base polymère, par l'action du temps sur les solutions concentrées des sels d'amido-acétaldéhyde.

2°. — Déplacement de la base par l'action d'un alcali sur les solutions de ses sels, ou par addition d'oxyde d'argent à un sel halogéné de la base.

3° Préparation directe de la base ou de ses sels cristallisés par les moyens indiqués aux §§ 1 et 2.

Description. — On dissout l'amido-acétal dans de l'acide bromhydrique de densité 1.49. On évapore, après quelques heures de repos, à la température ordinaire, en ayant soin que le bain-marie ne dépasse pas 60°C, puis on abandonne le sirop légèrement jaunâtre obtenu sur l'acide sulfurique dans le vide, jusqu'à ce qu'il se prenne en cristaux. Ceux-ci représentent le bromhydrate de la nouvelle base ; on les purifie par un lavage à l'alcool où ils sont insolubles, on redissout dans l'eau chaude, traite par le noir animal, et on concentre à cristallisation. En répétant une seconde fois cette série d'opérations, on obtient le sel en cristaux prismatiques, incolores et brillants.

Les alcalis déplacent la base de la solution concentrée de ses sels, sous forme d'huile. Celle-ci est assez soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Elle est également peu soluble dans l'éther acétique, d'où on réussit à l'obtenir, par refroidissement, en longues aiguilles ou en prismes incolores.

Procédé pour extraire le rhodinol (essence de roses) de l'essence de géranium (Pelargonium odoratissimum), par A. Pertsch, à Francfort-s-M. — (Br. allemand P. 6609. — 14 décembre 1893. — 11 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du rhodinol, consistant à soumettre l'essence de Pelargonium odoratissimum à la rectification fractionnée, et à transformer le rhodinol impur ainsi obtenu en dérivé acétylé ; celui-ci est à son tour purifié par fractionnement, puis saponifié et rectifié dans le vide.

Description. — On mélange le rhodinol impur provenant du fractionnement de l'essence de géranium (portion bouillant dans le vide entre 120 et 130°C), avec de l'anhydride acétique dans les proportions :

Rhodinol impur..................	1 k. 550
Anhydride acétique..............	1 k. 150

On chauffe le mélange dans un autoclave émaillé à 140-145°C pendant 8 heures environ, au bain d'huile.

Après refroidissement, on lave le produit à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, pour éliminer toute trace d'acide libre.

On distille dans le vide, en séparant les fractions bouillant entre 127-132°C sous 30 à 40 m/m de pression. Ce produit est l'éther acétylique du rhodinol.

Pour le saponifier, on le mélange à son volume d'alcool, et on ajoute de la potasse caustique en plaques, de manière à avoir en présence 1 molécule d'alcali pour 1 molécule d'acétylerhodinol. On agite la liqueur qui s'échauffe, la saponification se complétant d'elle-même en peu de temps. Après 1 heure environ, on distille l'alcool, de préférence sous pression réduite, au bain-marie. Le produit restant dans l'alambic est lavé à l'eau pure, aussi longtemps que celle-ci prend encore une réaction alcaline. On recueille enfin l'huile, on la filtre et la rectifie dans le vide, en séparant les portions bouillant entre 120 et 125°C, qui représentent le rhodinol pur, et équivalent à la meilleure essence de roses.

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION.

Procédé de préparation d'α_1-β_2-naphtylènediamines substituées et de leurs acides sulfoniques, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 75296. — 12 avril 1893. — 4 juillet 1894.)

Les acides naphtylaminesulfoniques contenant les groupes sulfo et amido en position méta, chauffés à haute température avec des amines aromatiques primaires ou leurs sels, se transforment en naphtylènediamines substituées, ou en leurs acides sulfoniques.

Ainsi, en chauffant l'acide α-naphtylaminedisulfonique ε avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline à 150-170°C, on obtient un acide diphénylenaphtylènediaminesulfonique, l'un des groupes sulfo étant remplacé par un reste amidé, avec déplacement de gaz sulfureux.

Cette réaction a été appliquée aux acides : α_1-naphtylamine-β_2-sulfonique, α_1-naphtylamine-β_2-α_4-disulfonique, α_1-naphtylamine-β_2-β_3-α_4-trisulfonique.

Comme amines, on a employé l'aniline et la paratoluidine.

Procédé de préparation d'acide α_1-α_4-amidonaphtol-α_2-sulfonique, par Farbenfabriken Bayer et Ce, à Elberfeld. — (Br. allemand 75317. — 11 octobre 1891. — 4 juillet 1894.)

Lorsqu'on chauffe l'acide α-naphtylaminedisulfonique S avec des alcalis à 230-250°C, l'un des groupes sulfo et le groupe amido sont substitués par de l'hydroxyle. Si l'on ménage la chaleur, et qu'on opère entre 200 et 210°, on obtient l'acide amidonaphtolsulfonique correspondant, savoir l'acide α_1-α_4-amidonaphtol-α_2-sulfonique.

Cet acide est peu soluble dans l'eau, même à chaud ; le perchlorure de fer colore ses solutions en vert émeraude. L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque de couleur orangée, bien soluble dans l'eau. Chauffé au-dessus de 200° avec des alcalis caustiques, cet acide se métamorphose en l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α-sulfonique du brevet 67829.

Procédé de préparation de l'acide α_1-naphtylamine-β_1-sulfonique par l'action d'acides amidosulfoniques aromatiques sur l'α-naphtylamine, par Farbenfabriken Bayer et Ce, à Elberfeld. — (Br. allemand 75319. — 30 juillet 1892. — 4 juillet 1894.)

L'α-naphtylamine mélangée ou non de son chlohydrate, chauffée avec un acide amidosulfonique aromatique, fournit invariablement le même acide naphtylaminesulfonique (α_1-β_1). Le groupe sulfo de l'acide amidosulfonique de la série benzénique se transporte donc sur le noyau naphtalique. La réaction a été observée avec :

L'acide sulfanilique, l'acide o-toluidine-m-sulfonique, l'acide p-toluidine-m-sulfonique, l'acide m-toluylène (crésylène) diaminesulfonique, les acides benzidine mono ou disulfonique.

L'acide α-naphtylamine-β_1-sulfonique ainsi préparé est exempt d'isomères et, dans une opération bien conduite, le produit est à peu près chimiquement pur. Cet acide a été comparé et reconnu identique à l'acide α-naphtylamine-ortho-sulfonique du brevet 56563.

Couleurs obtenues par la condensation de la benzidine et de ses homologues avec l'acide p-nitrotoluènesulfonique, par J. Rod. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand 75326. — 3 janvier 1893. — 4 juillet 1894.)

Sous l'influence des alcalis caustiques, la benzidine et ses homologues se condensent nettement avec l'acide p-nitro-toluènesulfonique, en couleurs orangées offrant les caractères généraux des azoïques, et susceptibles de se diazoter. Ces couleurs sont remarquables par leur grande résistance au savon, à la lumière, et au chlore.

Le procédé de préparation consiste à chauffer en solution aqueuse concentrée le sulfate de benzidine, par exemple, avec l'acide p-nitrotoluènesulfonique, et à ajouter de la soude caustique à 45° Bé. Il se déclare une réaction très vive avec bouillonnement de la liqueur ; lorsqu'elle est achevée, on étend d'eau chaude, et déplace la matière colorante par le sel.

Procédé de préparation de couleurs brunes teignant sur mordants au moyen des o.-nitroso-naphtols, par Arthur Ashworth, à Bury (Angleterre), et Edouard Sandoz, à Bâle (Suisse). — (Br. allemand 75633. — 18 juillet 1893. — 11 juillet 1894.)

En condensant, en présence d'acide sulfurique concentré, des proportions moléculaires de tannin ou d'acide gallique, avec l'α_1-nitroso-β_1-naphtol, ou le-β_1-nitroso-α_1-naphtol, on obtient des couleurs qui se fixent sur mordants chromés en nuances solides au lavage, au foulon et à la lumière.

La réaction se déclare à la température ordinaire ; mais il est nécessaire de chauffer un peu pour la mener à bonne fin.

La substitution du tannin à l'acide gallique pour la production de ces nouveaux colorants modifie à peine la nuance du produit ; la couleur est un peu plus soluble, mais en même temps moins intense.

Ce sont les laques chromiques qui fournissent les teintures les plus intéressantes, sur coton comme sur laine.

Les dérivés de l'α_1-β_1-nitrosonaphtol fournissent des bruns un peu plus jaunâtres que ceux du β_1-α_1-nitrosonaphtol. Les nuances obtenues avec ce dernier se rapprochent beaucoup de celles du brun d'alizarine, qu'elles surpassent comme solidité au foulon, et facilité de produire des bruns nourris allant jusqu'au noir.

Couleurs brunes teignant sur mordants dérivées de l'α_1-β_1-amidonaphtol, par Arthur Ashworth, à Bury (Angleterre), et Edouard Sandoz, à Bâle (Suisse). — (Br. allemand 75634. — 18 juillet 1893. — 11 juillet 1894.)

En remplaçant dans la préparation décrite au brevet 75633 (brevet précédent), les nitrosonaphtols par l'α_1-amido-β_1-naphtol, on obtient des couleurs qui montent également sur mordants,

notamment sur oxyde de chrome, en nuances rouges-brunes solides au lavage, au foulon, et à la lumière.

On opère en milieu sulfurique avec molécules égales de tannin ou d'acide gallique, et d'α_1-β-amidonapthtol. La réaction est presque quantitative. On chauffe pendant 1 heure à 70°, puis pendant 3 heures à 85-90° C. Il ne se forme qu'une petite quantité d'acide ruffigallique comme produit accessoire.

Procédé de préparation de bases soufrées du groupe du thiochromogène, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand 75674. — 16 mai 1893. — 11 juillet 1894.)

En chauffant à 170-180° la p-amidobenzylaniline avec du soufre, on obtient sans produit accessoire l'amidobenzénylamidophénylemercaptan, homologue inférieur de la déhydrothiotolidine. Ce composé contient un groupe amido qu'on peut diazoter. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; un excès de cet acide précipite le chlorhydrate en poudre orangée. Le sulfate est presque insoluble dans l'eau ; il se précipite en poudre jaune-orangée, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution du chlorhydrate.

Lorsqu'on chauffe la base purifiée, elle se ramollit vers 70°, fond à 80° C., puis, vers 240-260°, se décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation d'une nouvelle base sulfurée. Celle-ci est également peu soluble dans les solvants usuels et notamment dans l'acétone où l'amidobenzenyleamidophénylemeraptan se dissout assez facilement. Cette seconde base contient aussi un groupe amido susceptible de se diazoter; mais elle n'est qu'une base faible, incapable de former avec les acides des sels stables.

Procédé de préparation de l'acide-α_1-amido-α_4-naphtol-β_1-sulfonique, par L. Cassella et Cie, à Francfort-sur-Mein. — (Br. allemand 75710. — 24 septembre 1893. — 11 juillet 1894.)

L'acide α-naphtylaminetrisulfonique obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide α-naphtylaminedisulfonique du brevet 40571, se transforme sous l'action de l'acide sulfurique à 40 °/₀, chauffé à 112-114°, en un acide α-naphtylaminedisulfonique encore inconnu, que les alcalis fondants métamorphosent en un nouvel acide α-amidonaphtolmonosulfonique.

On peut, dans cette préparation, intervertir l'ordre des opérations : remplacer d'abord un groupe sulfonique de l'acide naphtylaminesulfonique par l'hydroxyle, et séparer ensuite un second sulfo par ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

Le nouvel acide est un dérivé de l'α_1-α_4-amidonaphtol. Cet acide s'unit aux tétrazodérivés en matières colorantes bleues très intenses et solides au lavage. Ces couleurs fournissent par le traitement décrit dans notre brevet 65651, des couleurs noires pour laine d'une grande solidité.

Couleurs disazoïques bleues préparées au moyen de l'α_1-α_3-naphtylènediamine, par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 75745. — 3 juin 1893. — 11 juillet 1894.)

Dans le brevet 39954, on trouve la description de couleurs préparées en tétrazotant l'α_1-α_3-naphtylènediamine. Cette diamine est aussi capable de s'unir à deux molécules d'un diazodérivé pour former d'intéressantes couleurs disazoïques. A cet effet, on combine d'abord 1 molécule d'α_1-α_3-naphtylènediamine en solution chlorhydrique ou mieux acétique. Au produit intermédiaire ainsi obtenu on unit la seconde molécule de diazodérivé en liqueur alcaline.

Les couleurs disazoïques préparées suivant ce procédé teignent la laine en nuances bleues allant jusqu'au noir, d'une grande solidité au foulon.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques dérivées de l'acide β_1-amido-α_3-naphtol β_4-sulfonique, par Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen (Br. allemand 75469. — 10 janvier 1893. — 4 juillet 1894.

Nous avons reconnu que le β_1-α_3-amidonaphtol, sous forme d'acide β_4-sulfonique, est un constituant des plus précieux pour la préparation de couleurs substantives ; celles-ci se distinguent avantageusement des couleurs correspondantes du β_1-amido-α_3-naphtol par leurs propriétés tinctoriales.

On peut unir directement cet acide β_1-amido-α_3-naphtol-α_4-sulfonique, sans passer par l'intermédiaire d'un dérivé benzoylé avec les tetrazodérivés du diamidocarbazol, de la diamidodiphénylekétoxime, de la tolidine et des bases diphénylées analogues. On emploie 2 molécules de l'acide en solution alcaline, pour 1 molécule de tetrazodérivé. Les colorants obtenus sont de nuances violettes rouges et bleues, et sont remarquables non seulement par leur nuance pure, mais aussi par leur intensité, leur solidité à la lumière et au lavage, enfin leur indifférence aux acides.

Les couleurs monoazoïques amidées du type :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az = Az - R \\ AzH^2 \end{matrix} \right.$$

que l'on prépare avec cet acide, et l'acéto-p-phénylènediamine sont également intéressantes, et teignent le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une couleur bleue teignant sur mordants, du groupe des couleurs d'anthracène, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 75490. — 7 septembre 1893. — 11 juillet 1894.)

L'acide dinitro-anthrachrysonedisulfonique fournit par réduction en milieu acide un produit que l'ébullition avec les alcalis ou les terres alcalines métamorphose en une couleur teignant sur mordants. (Voir le brevet 73684.)

Le nouveau pigment est en poudre cristalline rouge, soluble dans l'eau, à l'état d'acide sulfonique, en rouge, dans les alcalis dilués, à l'état de sel, en bleu. Il teint la laine non mordancée sur bains

acides, et la laine et le coton mordancés sur bains neutres. Les nuances sur laine en bain acide sont rouges ; sur laine chromée, en bain neutre, d'un beau bleu.

Les teintures obtenues sans mordants peuvent ensuite être diversement nuancées par l'action de différents sels ; ainsi, un passage en bain de fluorure de chrome fournit du bleu pur.

Les teintures sur mordants sont absolument solides à la lumière et au lavage, et se distinguent par la pureté de leur nuance.

Procédé de préparation de couleurs par l'action des bases aromatiques sur les rhodamines phtaliques, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein. — (Br. allemand 75500. — 1er juillet 1893. — 11 juillet 1894.)

En faisant agir les bases aromatiques tertiaires sur les méta-amido-phénolphtaléines, en présence d'oxychlorure de phosphore, on obtient des dérivés nouveaux différant des couleurs originelles, par leur nuance plus bleutée et par leur plus grande affinité pour les fibres végétales. Le sel les déplace de leurs solutions aqueuses à l'état de masses résineuses, rouges foncées, éclatantes, qui, après dessicention, fournissent une poudre à éclat métallique, à cassure rouge, soluble dans l'eau chaude ou froide. Ces produits teignent le coton tanné en rouge bleuté, tandis que les rhodamines d'où ils dérivent donnent des roses jaunâtres.

Procédé de préparation de couleurs azoïques au moyen des acides α_1-α_4-naphtylaminesulfoniques substitués par des restes aromatiques, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst-sur-Mein. — (Br. allemand, 75571. — 7 février 1893. — 11 juillet 1894.)

On sait que les couleurs obtenues jusqu'ici en combinant les diazodérivés avec les dérivés alcoylés des naphtylamines subissent, sous l'influence des acides, un dédoublement qui les détruit, et les rend inapplicables à la teinture (*Beriehte* XX, p. 577). Les couleurs de ce type obtenues avec les acides phényle et tolylenaphtylaminesulfoniques des brevets 70349 et 71158 et les diazodérivés, ne se décomposent pas aussi facilement.

Nous appliquons à la préparation des nouvelles couleurs, les diazodérivés de toutes les amines, des amidophénols, éthers amidophénoliques, composés amidoazoïques de la série benzénique ou naphtalique, leurs acides sulfoniques ou carboniques dérivés (1).

La préparation s'effectue suivant les procédés généraux connus, en milieu d'acétate de sodium, L'union du diazodérivé avec l'acide alcoyle α_1-naphtylamine-α_4-monosulfonique n'est pas instantanée, et il convient d'abandonner le mélange au repos pendant quelques jours, avant de filtrer.

Les nuances obtenues sont plus bleutées que celles des couleurs correspondantes de l'acide naphtylaminesulfonique non substitué. Ces couleurs sont absolument solides au foulon.

Procédé de préparation de couleurs disazoïques dérivées de l'acide α_1-amido-α_3-naphtol β_4-sulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen a/Rh. — (Br. allemand 75327. — 17 janvier 1893. — 4 juillet 1894.)

Parmi les acides sulfoconjugués dérivés de l'α_1-amido-α_3-naphtol, le plus intéressant pour la préparation de couleurs azoïques, est celui que l'on obtient par l'action des alcalis fondants sur l'acide α_1-naphtylamine-$\alpha_3\beta_4$-disulfonique, suivant les indications du brevet 73276.

Cet acide α_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique fournit, avec les diazodérivés du diamidocarbazol, de la diamidodiphénylène ketoxime, de la tolidine, et des bases diphénylées analogues, des couleurs remarquables par leur grand pouvoir colorant, leur solidité au lavage et à la lumière, enfin la fixité relative de leurs nuances sous l'influence des acides.

Les nuances obtenues sont bleues violettes ou bleues pures. En diazotant la couleur sur fibre, et combinant à des phénols, amines, etc., on obtient des nuances allant du noir rougeâtre au noir violet.

Procédé de préparation de cyanure de tetraméthylediamidobenzhydrol, par Hugo Weil, à Munich. — (Br. allemand 75334. — 17 septembre 1893. — 4 juillet 1894.)

En ajoutant à une solution alcoolique de tetraméthylediamidobenzhydrol, de l'acide cyanhydrique en liqueur aqueuse concentrée, on voit se former au bout de quelque temps, des cristaux dont la quantité augmente peu à peu. Ces cristaux représentent un exocyanure de tetraméthylediamidodiphénylemethane.

Cette substance est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Elle fond à 124°.

Dissoute dans l'acide acétique cristallisable, et traitée par une molécule de peroxyde de plomb, elle fournit une liqueur colorée en vert foncé d'où l'eau salée précipite des flocons cristallins violets, à éclat métallique vert jaune, chlorhydrate de l'exocyanure de tetraméthylediamidobenzhydrol

$$\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix} + CAzH = \begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ C \Big< \begin{matrix} CAz \\ H \end{matrix} \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix} + H^2O$$

exocyanure de tétraméthylediamidodiphénylemethane

$$\begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ | \\ C \Big< \begin{matrix} CAz \\ OH \end{matrix} \\ | \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \end{matrix}$$

exocyanure de tetraméthylediamidobenzhydrol.

(1) Voilà une formule générale qui ne laisse place à aucune contrefaçon.

Ce dernier jouit des mêmes facultés de réaction par condensation que le tetraméthylediamidobenzhydrol. En présence de chlorure de zinc, il fournit avec plusieurs composés aromatiques, comme avec les sels amoniacaux et les sels des amines grasses, des produits de condensation.

L'exocyanure de tetraméthylediamidobenzhydrol doit être employé à la préparation de matières colorantes.

Procédé de préparation d'une couleur azoïque bleue au moyen de l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-β_1-disulfonique (S). Deuxième addition au brevet 57021 du 7 juin 1890, et première addition au brevet 73551, par Farbenfabriken Bayer et Cᵉ, à Elberfeld. — (Br. allemand 75356. — 11 octobre 1891. — 4 juillet 1894.)

Le diazodérivé de l'acide amidonaphtoxylacétique, décrit dans le brevet 58614, uni à l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-β_1-disulfonique (acide S), engendre une couleur bleue pour laine remarquable par la beauté et l'uni de sa nuance.

Procédés généraux de préparation des azoïques. La combinaison se fait en liqueur d'acétate de sodium.

Procédé de préparation d'une couleur azoïque bleue au moyen de l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-sulfonique (S), par Farbenfabriken Bayer et Cᵉ, à Elberfeld. — (Br. allemand 75357. — 11 octobre 1891. — 4ᵉ addition au brevet 54116 du 25 octobre 1889.)

Le diazodérivé de l'acide amidonaphtoxylacétique, combiné à l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-sulfonique, fournit un azoïque bleu violet pour laine qui égalise supérieurement, et donne des nuances très pures.

Mode de préparation usuel des azoïques en liqueur d'acétate de sodium.

Procédé de préparation de diamidodioxyditolylemethane, par A. Leonhardt et Cᵉ, à Muhlheim. — 2ᵉ addition au brevet 58955 du 27 juin 1889. — 1ʳᵉ addition au brevet 63081. — (Br. allemand 75373. — 17 juin 1893. — 4 juillet 1894.)

En condensant 1 molécule d'aldéhyde formique avec 1 molécule de m-amidocrésol, en présence d'un acide minéral, d'après le procédé employé dans les brevets antérieurs (nᵒˢ 63081 et 58955), on obtient le diamidodioxyditolylemethane, composé interessant pour la fabrication des couleurs.

Ce corps cristallise dans l'alcool et fond à 225° C. Il se salifie avec les alcalis comme avec les acides.

POUDRES. — EXPLOSIFS.

Procédé pour extraire la nitroglycérine des acides ayant servi à sa fabrication, par J. Lawrence, à Paulsboro, (Etats-Unis). — (Br. allemand L. 7374. — 27 avril 1892. — 5 juillet 1894).

Objet du brevet. — Procédé pour extraire la nitroglycérine des acides, mélange d'acides nitrique et sulfurique, ayant servi à sa préparation, consistant à refroidir ceux-ci à une température située entre le point de solidification de la nitroglycérine et celui du mélange acide.

Description. — Au moyen d'un courant d'eau froide circulant dans un serpentin, on refroidit les acides ayant servi à la nitration de la glycérine. La température à laquelle il convient de maintenir ces acides est située entre 2 et 7° C. plus exactement entre 4 et 5° C. Dans ces conditions, l'acide nitrique réagit sur la glycérine (?) et forme de la nitroglycérine qui se rassemble à la surface du bain, d'où on l'enlève le lendemain par décantation. On agite la liqueur, et la laisse encore pendant 24 heures à la même température. Après ce laps de temps, une nouvelle couche de nitroglycérine peut être enlevée; on maintient encore à la même température pendant 24-48 heures pour récolter une dernière portion d'éther nitroglycérique.

La nitroglycérine recueillie est lavée à l'eau alcaline, à la manière habituelle. Quant à l'acide, on le concentre pour le faire servir à de nouvelles nitrations.

Composition incendiaire brûlant sur l'eau, formée par une dissolution de caoutchouc et un métal alcalin, potassium ou sodium, par L.-F. Fiedler, à Halberstadt. — (Br. allemand F. 7137. — 2 novembre 1893. — 9 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une composition incendiaire brûlant sur l'eau, composée d'une dissolution de caoutchouc et d'un métal alcalin, composition qu'on peut utiliser pour en garnir des projectiles creux, ou des balises immergées et maintenues au fond de l'eau ; cette composition, plus légère que l'eau, vient surnager, lorsque l'éclatement du projectile ou la rupture du récipient étanche qui la contenait se produisent ; elle s'enflamme aussitôt, par suite de l'action de l'eau sur le métal alcalin, s'étale, et gagne les corps flottants auxquels elle adhère fortement.

Description. — A une dissolution de caoutchouc dans un de ses solvants ordinaires inflammables, ayant la consistance d'une pâte claire, on mélange une certaine quantité de métal alcalin, potassium ou sodium. En chauffant ce mélange, en même temps qu'on le malaxe, on obtient une masse bien homogène qui, au contact de l'eau, prend feu, s'étale en une large tache qui brûle assez lentement, et s'attache aux corps flottant dans le voisinage.

Cette composition peut être utilisée en temps de guerre, pour rendre impossible le passage d'une rivière, brûler un pont, etc.

Utilisation de la trinitrorésorcine pure comme poudre propulsive sans fumée. — Addition à la demande de brevet H. 13699, par J. Hauff, à Feuerbach, près Stuttgart. — (Br. allemand H. 14600. — 14 avril 1894. — 16 juillet 1894.)

Objets du brevet. — 1°. — Utilisation de la trinitrorésorcine comme poudre de guerre, suivant les indications du brevet H. 13699, soit à l'état de grains, tels qu'on les obtient en faisant cristalliser la

trinitrorésorcine dans un solvant convenable comme l'alcool, par exemple, pulvérisant, tamisant, et glaçant ; soit à l'état de grains analogues à ceux de la poudre noire ancienne, obtenus en malaxan la trinitrorésorcine avec un liant convenable colloïdal, séchant et granulant par les procédés ordinaires ;

2°. — Enrobement des grains, obtenus suivant l'un ou l'autre des procédés décrits dans notre demande H. 13699, ou dans le § 1 du présent brevet, par une mince couche d'une substance indifférente comme la paraffine, le graphite, ou autres analogues pour ralentir la combustion de la trinitrorésorcine, et réduire ses effets brisants.

Description.— La trinitrorésorcine (acide styphnique) cristallisée dans l'alcool chaud, prend facilement un état grenu, soit directement par le refroidissement de la solution agitée, soit par pulvérisation de la masse compacte ; un tamisage sépare les grains en numéros de grosseurs différentes. Plus le grain est petit, plus l'effet brisant est marqué, et inversement.

On peut aussi humecter d'eau le produit direct de la nitration parfaitement lavé et séché, former cette pâte en gâteaux à la presse hydraulique, et pulvériser ceux-ci pour les séparer ensuite au tamis en fractions de grains de grosseurs différentes.

La rapidité de la combustion peut être retardée, en enrobant les grains par les procédés connus, d'une couche de substance indifférente comme la paraffine ou le graphite. Suivant les proportions et la grosseur des grains, on obtient des poudres sans fumée pour armes de guerre, ou des explosifs très puissants pour torpilles ou projectiles à éclatement.

RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC. — HUILES ESSENTIELLES.

Procédé de préparation d'ébonite mélangée de métaux, par Hamburger Gummi-Kamm Compagnie, à Hambourg. — (Br. allemand 74491. — 16 janvier 1892. — *Chem. Ztg.*)

Pour favoriser la transmission de la chaleur, lorsqu'on vulcanise des pièces en ébonite de grandes dimensions, et obtenir en même temps des effets décoratifs de métallisation, on mélange à la pâte destinée à être cuite en durci des métaux pulvérisés, aluminium, ou alliages de ce métal avec cadmium, nickel, étain.

Le mélange est fait dans les malaxeurs employés au travail des pâtes de caoutchouc. Pour obtenir l'aluminium ou ses alliages en poudre, on les broie entre des cylindres d'acier ou de fonte dure.

L'ébonite pailletée de métal est aussi durable que l'ébonite pure, et peut servir à la confection d'objets de toute nature.

Masse isolante pour conducteurs électriques, par A. Gentzsch, J. Goldschmidt et E. Ritter von Scanavi, à Vienne. — (Br. allemand 74687. — 8 février 1893. — *Ibid*).

Cette masse se compose de gomme laque et de colophane ou de résines analogues, préalablement fondues, auxquelles on ajoute dans certains cas de l'anthracène, du phénanthrène, ou de l'huile lourde de goudron de hêtre et de l'aniline. Le tout est chauffé en vase clos progressivement jusqu'à une température de 400° C. Le produit est coulé en formes, ou travaillé après refroidissement à la manière de l'ébonite.

PHOTOGRAPHIE.

Préparation de plaques pour négatifs sans champs lumineux. Addition au brevet 73101, par Otto. Magerstedt, à Berlin. — (Br. M. 9730. — 20 avril 1893. — 28 mai 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de plaques pour négatifs n'offrant pas de champs lumineux, d'après le procédé du brevet 73101, par l'emploi des matières colorantes suivantes : combinaisons nitrées du phénol, des crésols de la résorcine, de l'α-naphtol, des acides carboniques ou sulfoniques de ces corps nitrés, et des sels de ces nitrophénols ou acides nitrophénolsulfoniques ou carboniques.

Description. — Voir les précédents brevets du même auteur.

Plaques photographiques préparées contenant un agent révélateur, par F. W. Stoddart, à Bristol. — (Br. anglais 23251. — 16 décembre 1892).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de plaques photographiques contenant soit dans l'émulsion même, à côté des agents sensibilisateurs, soit dans le vernis qui protège la couche sensible, une quantité convenable d'une substance révélatrice comme le pyrogallol, par exemple (acide pyrogallique).

Description. — On peut ajouter le révélateur à l'émulsion ou au collodion sensibilisé; mais il est plus facile de le répandre séparément sur la couche sensible, en le dissolvant dans un vernis approprié.

La substance active nécessaire pour développer l'image se trouvant d'avance répartie dans la plaque, il n'est plus nécessaire de composer des bains révélateurs dont quelques-uns se conservent fort mal, et qu'on ne transporte pas commodément. Les négatifs obtenus avec les plaques préparées se développent dans un bain formé par une simple solution alcaline.

Poudre éclair pour l'usage photographique, par Eugene Haeck, à Stuttgart. — (Brev. allemand H 14093. — 25 novembre 1893. — 23 avril 1894).

Objet du brevet. — Préparation d'une poudre-éclair pour l'usage photographique, composée d'un mélange de farine et de limaille de magnésium, auquel on ajoute une certaine proportion de poudre d'amiante, pour augmenter la vitesse de combustion et le pouvoir photogénique de la flamme.

Description. — Pour 20 parties de mélange habituel de limaille de magnésium et de farine, on emploie environ 1 partie d'amiante en filaments fins et courts. En malaxant bien la masse, les substances se mélangent très intimement, formant un produit léger dans lequel la combustion se propage plus rapidement qu'en l'absence d'amiante, et qui donne un éclairage sensiblement double de celui d'un poids égal du mélange ordinaire de limaille de magnésium et de farine.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Procédé pour extraire la benzine et ses homologues des gaz provenant de la distillation des substances carbonées, par le Dr Fritsche, à Breslau. — (Br. allemand F. 7061. — 13 septembre 1893. — 2 juillet 1894.)

Objets du brevet. — 1° Procédé d'extraction de la benzine et de ses homologues, des gaz de distillation sèche des substances carbonées, consistant à soumettre ces gaz à une pression de 2 à 4 atmosphères; les hydrocarbures aromatiques se liquéfient en grande partie. Ceux qui ne sont pas condensés sont absorbés dans de l'acide sulfurique, et après séparation d'avec cet acide, les produits de condensation de ces carbures sont employés à l'absorption de la benzine et de ses homologues contenus dans de nouvelles quantités de gaz.

2° Application simultanée de l'acide sulfurique employé suivant le § 1 à la dissolution de l'éthylène du gaz comprimé à une pression de 2 à 4 atmosphères.

Description. — Le gaz débarrassé de goudron et d'ammoniaque est comprimé par des pompes jusqu'à 2-4 atmosphères, et parfaitement séché par son passage sur du chlorure de calcium. Sous cette pression, il traverse des appareils d'absorption qu'on charge au début avec des substances quelconques capables de dissoudre et retenir la benzine comme les huiles lourdes de houille, de pétrole, etc.

Le gaz dépouillé des vapeurs d'hydrocarbures aromatiques circule ensuite dans des appareils laveurs où il rencontre de l'acide sulfurique. L'éthylène est retenu à l'état d'acide éthylènesulfurique, en même temps qu'il se forme aux dépens d'autres hydrocarbures non saturés des produits de condensation. Lorsque l'acide sulfurique du premier laveur est chargé d'éthylène, on le vide et le regarnit d'acide frais.

L'acide saturé est étendu de 5 fois son poids d'eau. Les hydrocarbures qui se rassemblent à la surface sont décantés, et l'acide soumis à la distillation. Il passe un mélange de plusieurs alcools homologues. Quant aux hydrocarbures décantés, après lavage et séchage, on les emploie dans l'appareil d'absorption de la benzine, au lieu des dissolvants primitifs.

L'acide sulfurique étendu provenant de l'appareil à distiller est concentré, et sert à nouveau à la dissolution et à la condensation des carbures éthyléniques.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION.

Procédé de cuisson de ciments, par Stuttgarter-Cement Fabrik, à Ehingen. — (Br. allemand, 74531. — 16 juillet 1893. — *Chem. Ztg.*)

On prépare un mélange en proportions convenables de pierres à chaux et d'argile avec un combustible pulvérulent, coke, poussier de charbon, schlams, etc. Le tout est pulvérisé par un jet d'air sur la grille des générateurs, ou brûlé dans des fours spéciaux.

Préparation de plâtre au moyen de l'anhydrite, par R. Nitrack et Albert Wiegand, à Nordhausen. — (Br. allemand. — 9 août 1893. — *Ibid.*)

L'anhydrite pulvérisée, cuite ou non, fixe l'eau, et fait prise avec une extrême lenteur, ce qui n'a pas permis jusqu'ici de l'utiliser comme mortier dans la construction. En ajoutant à ce minéral réduit en poudre fine divers sulfates, on abrège beaucoup le temps nécessaire pour sa transformation en gypse. Les auteurs n'indiquent pas quels sulfates ils emploient à cet effet.

Procédé de préparation de pierres artificielles imitant le marbre, par F. G. Montagne, à Bruxelles. — (Br. anglais 1582. — 23 janvier 1893.)

L'auteur prépare un marbre artificiel en agglomérant avec du ciment de Portland ou un ciment analogue, des débris ou poussiers de marbre, pierres siliceuses, sables diversement colorés, ou autres matériaux analogues. Le tout est formé en une bouillie épaisse, à laquelle on ajoute une solution de chlorure de zinc, contenant de l'oxyde de zinc en suspension. On peut aussi employer comme durcissant le ciment magnésien, c'est-à-dire le mélange de chlorure et d'oxyde de magnésium. L'adjonction de sulfate de baryte à la pâte permet d'obtenir des agglomérés de densité très élevée. Lorsque la composition mise en forme est prise en masse, on l'extrait pour la laisser durcir pendant quelque temps à l'air; après quoi, on la travaille, et la polit comme une pierre naturelle.

ENGRAIS — AMENDEMENTS

Procédé de préparation d'un engrais riche en acide phosphorique, par E. Bartz, à Sarreguemines (Alsace-Lorraine). — (Br. allemand B 15334. — 27 octobre 1893. — 12 avril 1094.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un engrais riche en acide phosphorique, consistant à faire bouillir des phosphorites riches avec des résidus de la fabrication de la soude Leblanc (charrées de soude), éventuellement avec addition de nitrates.

Description. — Les résidus encore humides et frais de la fabrication de la soude Leblanc se composent d'un mélange de carbonate et de sulfure de calcium avec un peu de chaux vive. On les broie en pâte fine avec des phosphorites riches, on délaie la pâte dans une quantité suffisante d'eau, et on porte le tout à l'ébullition pendant 8 à 10 jours.

Le produit, auquel on peut ajouter une certaine quantité de nitrate, est évaporé à siccité, puis moulu, avant d'être employé comme engrais.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Nouveau procédé de préparation du phosphate bicalcique soluble dans le citrate d'ammoniaque, par le professeur Théodore Chandelon, à l'Université de Louvain (Belgique), rep. par Brandon. — (Br. 235234. — 2 janvier 1894. — 27 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du phosphate bicalcique soluble dans le citrate d'ammoniaque, consistant à neutraliser à froid (c'est-à-dire en refroidissant les corps réagissants) une dissolution de phosphate de chaux, par un lait de chaux, afin d'obtenir un produit soluble dans le citrate.

Description. — On traite d'abord le phosphate par l'acide sulfurique; celui-ci est employé dilué sous forme d'une dissolution contenant de 1 à 25 °/₀ d'acide, suivant la richesse du phosphate, et en quantité telle, que la majeure partie de l'acide phosphorique se dissolve sous forme de phosphate acide, le reste passant à l'état d'acide libre, seulement en quantité nécessaire pour assurer la dissolution du phosphate acide. Le mélange passé au filtre-presse donne une liqueur contenant en moyenne de 7 à 12 °/₀ d'anhydride phosphorique. Les eaux de lavage additionnées d'acide sulfurique servent à traiter une nouvelle quantité de terre phosphatée. La solution phosphorique obtenue ci-dessus est neutralisée par un lait de chaux. Suivant les conditions où l'on opère, on obtient un produit tout différent. En effet, si à la solution contenant 7 °/₀ d'acide phosphorique, on ajoute un volume égal d'un lait de chaux contenant assez de chaux pour transformer tout l'acide phosphorique en phosphate bicalcique, il se produit un dégagement de chaleur sensible, et le phosphate qui se précipite est anhydre ($CaH.PhO^4$), insoluble dans le citrate, et contenant 2 °/₀ d'anhydride phosphorique. Même en étendant le liquide d'un volume égal d'eau, on obtient un résultat identique. Mais, et c'est là le point important, si on prend soin de refroidir au moment de la réaction, le phosphate bicalcique se précipite à l'état hydrate ($CaH PhO^42Ag$.) contenant 41 °/₀ d'anhydride phosphorique, il est entièrement soluble dans le phosphate, n'est pas gélatineux, et se précipite rapidement. On peut refroidir le mélange de différentes façons, soit au moyen d'une grande quantité d'eau, soit en portant le mélange dans un réfrigérant à une température de 0°.

Pour réaliser pratiquement le procédé, on fait arriver par deux tubes, d'une part, la solution de phosphate, de l'autre, le lait de chaux dans un récipient à double paroi; entre les deux parois circule de l'eau. Le fond du vase est traversé par un tube amenant de l'eau froide. Un agitateur permet de mélanger le tout; le phosphate en suspension sort par un tuyau de décharge. Le produit obtenu ainsi titre 39 à 40 °/₀ d'anhydride phosphorique, et il est entièrement soluble dans le citrate.

Pour obéir aux usages, et obtenir un phosphate contenant de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, on peut l'imbiber d'une solution phosphorique (mélange d'acide et de phosphate acide); 100 parties en poids du phosphate bicalcique, obtenu comme il est dit ci-dessus, absorbent aisément 80 p. en volume d'une solution à 24 °/₀ d'acide phosphorique, en donnant un produit à peu près sec et titrant 46 à 48 °/₀ d'anhydride phosphorique soluble dans l'eau.

Produit nouveau dit : « la dissolvantine », s'appliquant à l'épuration des eaux industrielles, au dégraissage et au foulage des tissus de laine ou autres, et à l'épilage des peaux, par Lascombes, à Souillac (Lot). — (Br. 235249. — 4 janvier 1894. — 27 mars 1894.)

Objet du brevet. — Préparation d'un mélange pour l'épuration des eaux, le dégraissage, le foulage des tissus, etc., consistant à chauffer ensemble du sulfure de sodium, de la pulpe de pomme de terre, de l'oxalate d'ammoniaque, et de la laine en suint.

Description. — On prend :

Sulfure de sodium à 30°....................	60 kilog.
Pulpe de pomme de terre	30
Laine en suint	5
Oxalate d'ammoniaque....................	5

On mélange à chaud et on laisse refroidir, on ajoute l'oxalate d'ammoniaque. On ajoute dans les réservoirs ou appareils destinés à cet effet, 5 kilogs de dissolvantine pour 1,000 litres d'eau. On peut augmenter la quantité de dissolvantine. Pour le dégraissage, on ajoute 1 kilog de dissolvantine à 100 litres d'eau, on opère à chaud ; cette dissolvantine peut servir au foulage des draps, à l'épilage des peaux, etc.

Procédé d'utilisation industrielle des eaux provenant du décapage des tôles par l'acide chlorhydrique, par Desprez, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 235350. — 8 janvier 1894. — 30 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'utilisation des liqueurs chlorhydriques provenant du décapage des tôles consistant, soit à les traiter par l'acide sulfurique provenant du traitement des pétroles, ce qui est moins cher, soit à les verser sur du phosphate calcaire.

Description. — Les eaux amenées à 23-24° Bé. sont traitées par l'acide sulfurique, et soumises à la distillation. Il se dégage de l'acide chlorhydrique que l'on recueille, et il reste du sulfate de fer. On

bien ces mêmes eaux amenées à 10° B. sont mélangées à une quantité égale de phosphate calcaire des plus pauvres. On décante le liquide au bout de 24 heures, puis on précipite par la chaux. On a ainsi un phosphate titrant 35 à 38 °/₀ d'acide phosphorique.

Production d'acide nitrique, d'alcali caustique, et d'oxyde de fer, par Lunge et Maxwell Lyte, rep. par Chassevent. — (Br. 235444. — 11 janvier 1894. — 2 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour décomposer un nitrate alcalin mélangé avec de l'oxyde de fer en quantité suffisante pour entretenir la porosité de la masse, en soumettant cette masse en présence d'un courant d'air chaud et de vapeur d'eau à l'action de la chaleur, la température étant telle que toute la base alcaline se convertisse en ferrite alcalin avec dégagement de vapeurs nitreuses qui se transforment presque entièrement en acide nitrique de la manière ordinaire : puis le ferrite alcalin est décomposé par l'eau chaude, de manière à séparer l'oxyde de fer très divisé de l'alcali caustique.

Perfectionnements dans la production d'alcali caustique et de chlorure de plomb devant se convertir en chlore et en plomb raffiné, par Lunge et Maxwell Lyte, rep. par Chassevent. — (Br. 235445. — 11 janvier 1894. — 2 avril 1894. — Patente anglaise du 13 juillet 1893, n° 13655).

Objet du brevet. — Perfectionnements au brevet du 5 septembre 1891, n° 215947. Ce perfectionnement a pour but de produire de l'alcali caustique et du chlorure de plomb ; l'acide nitrique employé comme véhicule du plomb est récupéré ; c'est là le point essentiel du brevet.

Description. — On mélange le nitrate de soude avec l'oxyde de fer (dans la proportion d'environ 2 parties d'oxyde pour une de nitrate), en quantité suffisante pour entretenir la porosité de la masse, en soumettant intimement la masse chauffée à l'action de l'air chaud et de la vapeur d'eau, la température de décomposition étant telle que l'alcali soit transformé en ferrite. (Voir le précédent brevet 23544, pour la fin de l'opération).

Procédé pour produire des sels de plomb basiques et obtenir certains produits, par Lunge et Maxwell Lyte, rep. par Chassevent. — (Br. 235446. — 11 janvier 1894. — 10 avril 1894. — Patente anglaise du 13 juillet, n° 13656).

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un sel basique de plomb très peu soluble, de l'alcali caustique, et de l'acide nitrique.

Description. — Pour cela, on dissout le plomb dans de l'acide nitrique ; on additionne de plomb pour précipiter l'argent, qui donne un premier sous-produit. Puis le nitrate est traité par un alcali et un carbonate, pour obtenir du carbonate de plomb basique. Les proportions sont : 67 °/₀ de carbonate, et 33 °/₀ d'alcali. Le nitrate de soude basique obtenu est traité par de l'oxyde de fer, et soumis à l'action de la chaleur, de l'air, et de la vapeur d'eau. On procède comme dans les brevets précédents, et on règle la quantité de vapeur d'eau de manière à n'avoir pas un acide trop dilué.

Produit industriel combiné appelé « Minerai de soufre noir trituré », par Chambon fils, raffineur de soufre, rue de la Loubière, à Marseille. — (Br. 235600. — 19 janvier 1894. — 9 avril 1894).

Objet du brevet — Procédé de préparation d'un produit destiné à la destruction des cryptogames, et composé de soufre et de naphtaline.

Description. — On obtient ce produit en mélangeant :

Cendres de soufre	99 kilogr. 750 gr.
Naphtaline sèche	0 — 250

Potasse en poudre, par Dupuis (Dame). — (Br. 235649. — 20 janvier. — 10 avril 1894).

Objet du brevet. — Mélange constitué par du carbonate de soude, de la chaux et de la fécule.

Description. — On mélange ensemble :

Carbonate de soude	80 parties.
Chaux vive en poudre	20 —
Fecule	10 —

Cherchez la potasse !

Procédé de préparation de sulfites, bisulfites, hyposulfites par la voie sèche, par Payelle et Sidler, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 235658. — 20 janvier 1894. — 10 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de preparation de sulfite, bisulfite et hyposulfite de soude, consistant à décomposer par l'acide sulfureux du bicarbonate de soude, puis à neutraliser l'excès d'acide sulfureux avec du bicarbonate, et à chauffer à 130° dans une atmosphère d'acide sulfureux, avec du soufre, le sulfite obtenu.

Description. — Pour cela, on fait sécher du bicarbonate de soude, puis on fait arriver sur le sel de l'acide sulfureux ; le mélange est fait avec un agitateur à ailettes. L'opération étant terminée, on obtient une matière jaunâtre. Cette poudre est mise dans un appareil contenant de l'acide carbonique, l'on additionne de bicarbonate de soude, et on chauffe à 100°. Pour préparer l'hyposulfite, on chauffe le sulfite à 130° avec du soufre, mais le sel obtenu retient du soufre par suite de l'action de H_2S sur SO^2. On dissout le produit dans de l'eau, et on le fait cristalliser. Il n'y a pas formation de produits thioniques.

Fabrication du tissu irradiant des lampes à incandescence par les hydrocarbures, par de Mare, 24, rue Lemercier, à Paris. — (Br. 235238. — 2 janvier 1894. — 27 mars 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire les éthers éthyliques d'erbium, d'yttrium, de silicium, à les mélanger avec l'alcool, et produire un collodion. Ce collodion est mélangé à des oxydes des métaux en question, dans les éthers desquels ils sont solubles, puis on l'étire en fils que l'on dispose en forme de chenilles semblables au produit qui porte le même nom en passementerie.

Procédé de préparation de persulfate de sodium solide, par LOEWENHERZ, rep. par Assi et Genès. — (Br. 235670. — 20 janvier 1894. — 10 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation du persulfate de sodium au moyen du persulfate d'ammonium, ou d'un courant électrique.

Description. — A cet effet, on ajoute une solution très concentrée de soude à du persulfate d'ammonium. Il se dégage du gaz ammoniac. Il n'y a plus qu'à concentrer dans le vide à basse température, ou avec de l'alcool, pour obtenir des cristaux.

Quand on a recours à l'électrolyse, on emploie le sulfate de sodium. On met ce sel en solution dans un vase poreux, par exemple dans un vase en argile plongé dans un récipient rempli d'acide sulfurique. Le pôle positif du conducteur est dans le sulfate, tandis que le pôle négatif baigne dans l'acide sulfurique. De temps en temps, on sature l'acide libre dans le vase poreux par du carbonate de sodium, et en même temps on régénère le sulfate.

Procédé de fabrication de corps azoxydés du groupe aromatique, par le docteur HANS LOESNER, rep. par Nauhardt. — (Br. 235777. — 25 janvier 1894. — 16 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'azoxybenzol, des acides meta et para azoxybenzoïques et m.-azoxybenzolsulfonique, en réduisant la nitrobenzine en solution alcaline par l'acide arsénieux.

$$1^\circ\quad 2RAzO^2 + 3As\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\\ONa\end{array}\right. = RAz \overset{O}{\triangle} AzR + {}_3O + Az\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\\ONa\end{array}\right.$$

$$2^\circ\quad 2RAzO^2 + As\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\\ONa\end{array}\right. = RAz \overset{O}{\triangle} AzR + {}_3O + As\left\{\begin{array}{l}ONa\\ONa\\OH\end{array}\right.$$

R désignant un radical aromatique quelconque.

Description.— EXEMPLES : 1°.— 50 grammes de nitrobenzol sont additionnés de 60 grammes d'acide arsénieux, de 75 grammes de soude caustique, ou de 102 grammes de potasse, et d'environ 600 grammes d'eau. On chauffe à l'ébullition pendant six à dix heures, en agitant. L'azo-oxybenzol formé est filtré et purifié dans l'alcool par recristallisation.

2°.— 37 grammes de métanitrobenzolsulfonate de potassium, 18 grammes d'acide arsénieux, 24 grammes de soude caustique et 300 grammes d'eau sont chauffés pendant six à dix heures. On précipite l'arsenic par le chlorure de baryum ou de calcium, on filtre, et la liqueur filtrée est évaporée, puis on fait cristalliser le sel sodique ou potassique.

Procédé de désinfection des eaux destinées à un usage quelconque, par SALZBERGER, rep. par Coppin. — (Br. 235821. — 26 janvier 1894. — 16 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver l'eau à désinfecter dans un récipient, dans lequel on la mélange avec un lait de chaux, puis on fait passer un courant d'acide carbonique pour produire du bicarbonate de chaux ; enfin, on traite par un courant électrique pour précipiter la chaux carbonatée.

Perfectionnements à la fabrication des engrais, par JONAS SELDNER et HENRY CHILD KOCK *Junior*, rep. par Mennons. — (Br. 236070. — 6 février 1894. — 25 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de production d'engrais azoté ou phospho-azoté, consistant à traiter les résidus animaux, cuirs, poils, plumes, peaux, etc., par de l'acide sulfurique faible, sous une pression de 2 atmosphères, puis à saturer l'acide, soit par une base alcaline ou alcalino-terreuse, soit par un phosphate calcaire.

Procédé de production d'o.-nitrotoluol, de méta-azoxytoluol, de para-azoxytoluol, de méta et de paratoluidine, par HANS LOESNER, rep. par Nauhardt. — (Br. 235990. — 3 février 1894. — 23 avril 1894).

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de l'orthonitrotoluol pur, consistant à chauffer à pression ordinaire, ou sous une plus forte pression, un mélange de trois nitrotoluols isomères, tels qu'on les obtient en nitrant du toluol, en dissolution avec de l'acide arsénieux.

2° Préparation de la méta et paratoluidine, du méta et paraazoxytoluol, au moyen de nitrotoluols, en chauffant ces dérivés nitrés avec de l'acide arsénieux en solution alcaline.

Description. — EXEMPLE : 50 grammes d'orthonitrotoluol, tel qu'on l'obtient en nitrant le toluol ordinaire, sont mélangés avec 50 grammes d'acide arsénieux, 65 grammes de soude caustique, ou 85 grammes de potasse caustique, et à peu près 250 grammes d'eau. On chauffe dans un récipient, à une pression convenable, pendant huit à vingt-quatre heures, à une temperature de 130° à 150° C. On reprend par l'eau, pour enlever l'arseniate de soude, puis on élimine les amines par HCl. L'huile qui reste est constituée par de l'orthonitrotoluol, du méta et du para-azoxytoluol.

Procédé et appareil perfectionné pour la production d'alcali caustique, par VANTIN, rep. par Chassevent. — (Br. 236011. — 2 février 1894. — 25 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé de décomposition électrolytique du chlorure de sodium.

Procédé de traitement des eaux-mères provenant de la production du bicarbonate de soude par le procédé dit à l'ammoniaque, en vue d'en isoler à l'état cristallin le chlorhydrate d'ammoniaque qu'elles contiennent, par la SOCIÉTÉ MARCHEVILLE et DAGUIN. — (5 février 1894. — 25 avril 1894).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre ces eaux-mères à l'ébullition. Le bicarbonate de soude qu'elles contiennent est décomposé ; il se produit du carbonate d'ammoniaque qui se sépare peu à peu, et le chlorhydrate d'ammoniaque est remis dans la fabrication du chlorhydrate.

Fabrication de l'acide acétique des arts au moyen de l'acétate de chaux brut ou raffiné et de l'acide sulfurique, ou de dissolutions concentrées de bisulfate de soude, par la Société Brant et Cie, à Lyon. — (Br. 236065. — 5 février 1894. — 25 avril 1894.)

Perfectionnements dans la fabrication de l'oxyde rouge de fer, par d'Andria, rep. par Danzer. — (Br. 236110. — 7 février 1894. — 28 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller un mélange de sulfate de magnésium et de sulfate ferreux, ou un mélange équivalent de magnésie, d'acide sulfurique et de sulfate ferreux, puis à séparer le sesquioxyde de fer par lixiviation.

Procédé de fabrication d'un cirage liquide, brillant sans brosser ni délayer, appelé le Dahoméen, pour capotes de voitures, harnais, chaussures de toute espèce en cuir, par Semani, 40, rue de Paris, à Clichy. — (Br. 235458. — 12 janvier 1894. — 3 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un cirage, ou mieux d'un vernis à base de gomme laque, d'huile d'aniline, de noir d'aniline, et d'alcool.

Description. — On mélange d'abord :

Huile d'aniline	110
Gomme laque	110

On fait dissoudre à chaud. Puis on ajoute :

Alcool dénaturé	650
Noir d'aniline	25
Essence de mirbane	15

MÉTAUX. — MÉTALLURGIE DU FER ET DE L'ACIER

Procédé de durcissement par cémentation des blindages et obus, par Desmenge, 72, square du Roule (Paris). — (Br. 235650. — 20 janvier 1894. — 10 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de durcissement des blindages et obus, consistant à effectuer la cémentation, non plus après forgeage, mais lors de la coulée, non plus sur le métal solide, mais sur le métal avant sa solidification. Le principe de cette méthode est basé sur la propriété qu'a le carbone de cheminer progressivement au travers du métal, non-seulement quand celui-ci est solide, mais surtout lorsque celui-ci est liquide.

Description. — Pour obtenir ce résultat, il faut réunir deux conditions. D'abord, il faut recouvrir la paroi du moule ou de la lingotière du côté qu'on veut cémenter, d'une couche suffisamment épaisse de matière carburante (charbon, coke, anthracite) reliée par un agglutinant quelconque (15 °/₀ de goudron par exemple). Puis, il faut couler le métal lentement, de façon à l'amener au contact du carbone de la paroi, au fur et à mesure que celui-ci est absorbé, en évitant les dégradations de cette paroi par les éclaboussures qui pourraient résulter d'une coulée trop brusque. Ce procédé n'a rien de commun avec la méthode de recarburation suivie à Dudelange et en Angleterre.

Perfectionnements dans le traitement des minerais de nickel et de cobalt, par Manhès, rep. par Freydier-Dubreuil et Janicot. — (Br. 235597. — 16 janvier 1894. — 9 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des minerais de nickel et de cobalt, consistant à mettre les mattes sulfureuses dans un convertisseur à garnissage basique, le fer et le soufre étant éliminés par l'emploi de divers réactifs.

Description. — Pour cela, la matte fondue est coulée directement dans le convertisseur, et lorsque celui-ci a reçu sa charge, on commence le soufflage, qui élève rapidement la température. Une partie du soufre est éliminée à l'état d'acide sulfureux, tandis que le fer est rapidement oxydé. Mais sous l'action oxydante énergique que produit le passage du vent dans la masse en fusion, l'oxyde de fer formé serait presque aussitôt transformé en peroxyde qui resterait à l'état solide ou pâteux, et amènerait des projections qui rendraient impossible la continuation de l'opération ; c'est alors qu'interviennent les différents réactifs, l'alumine, le borax, les divers sels alcalins, dans le but de dissoudre l'oxyde de fer, et de le transformer en laitier ou scories fluides ; le meilleur est le borate de chaux. Quand le fer est peroxydé, on arrête le vent pour éliminer le laitier ; ensuite on introduit les réactifs destinés à l'oxydation du soufre, de préférence un mélange de chaux et de chlorure de chaux ; on obtient ainsi finalement du nickel commercialement pur, que l'on coule en lingots.

Procédé d'extraction de l'étain des rognures de fer-blanc et des autres métaux étamés, par Hunter, rep. par Blétry. — (Br. 235242. — 2 janvier 1894. — 27 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction de l'étain des rognures de fer-blanc et autres métaux étamés, consistant à soumettre ces rognures à l'action d'un sulfate, et à permettre à l'action de se continuer, jusqu'à ce que tout l'étain soit précipité à l'état métallique, et que le sulfate de fer soit formé par l'action dudit sulfate sur les rognures. Le sulfate employé de préférence est le sulfate de cuivre.

Soudage de l'aluminium étamé, par Novel, 5, rue du Commerce, à Genève. — (Br. 235171. — 30 décembre 1893. — 20 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une nouvelle soudure pour aluminium étamé. Cette soudure s'étend au fer à souder de ferblantier. La température du fer à souder ne doit pas être inférieure à 400°. Le fondant employé pour la soudure de l'aluminium étamé est la colophane de

galipot, qui s'obtient en faisant cuire le galipot dans un vase ouvert. Cette soudure est variable, mais elle contient toujours de l'étain accompagné d'autres métaux, tels que plomb, bismuth, nickel, etc.

Description. — Voici la préparation de ces différentes soudures : 1°) Soudure étain pur ; — 2°) étain pur 1,000, plomb fin 50 à 500 ; — 3°) étain pur 1,000, zinc 5 à 500 ; — 4°) étain pur 1,000, cuivre pur 10 à 500, bismuth de 0 à 50 ; — 5°) étain pur 1,000, nickel pur 10 à 500, bismuth 0 à 50.

Formation de dépôts métalliques d'épaisseurs différentes sur les mêmes objets et une seule opération par les procédés électro-chimiques. — (8 novembre 1893. — 26 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de dépôts métalliques, consistant à placer dans le bain entre les objets à revêtir et l'anode, des plaques isolantes pourvues d'entailles correspondantes aux endroits des objets qui doivent recevoir une couche métallique plus forte que les autres.

Perfectionnements apportés à la trempe, au durcissement, et à la recuite des fils métalliques, par Moseley, rep. par Danzer. — (Br. 234199. — 21 novembre 1893. — 12 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer continuellement à travers un espace clos, à l'abri de l'oxygène, du fil qui pendant son passage à travers l'espace clos, est chauffé par un courant électrique qui le traverse ; l'espace clos est constitué par un tube en verre.

Fabrication de ferro-zinc dit « métal blanc et jaune russe », par Bonnefille et Marcus, rue de l'Eglise, à Massy (Seine-et-Oise). — (Br. 234253. — 29 novembre 1893. — 13 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du fer bien décapé par une solution alcaline, avec de la sciure de bois ou du charbon, et à le chauffer au rouge blanc, puis à y ajouter du zinc. On obtient ainsi le ferro-zinc, contenant une partie de fer et une partie de zinc. Pour obtenir le métal russe, on ajoute à 40 °/₀ de ce métal, 57 °/₀ de cuivre et 5 °/₀ d'étain.

Procédé de grillage des minerais permettant la suppression des fumées sulfureuses, et la récolte du soufre, par Léon, rep. par Armengaud. — (Br. 294227. — 23 novembre 1893. — 15 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre en pratique les réactions suivantes :

$$SO^2 + 2CO = 2CO^2 + S.$$
$$CO^2 + HS = CO + HO + S.$$

Description. — Pour cela, on grille les minerais dans des fours à tablettes, on fait arriver le gaz provenant du grillage, dans des chambres où ils sont mélangés avec CO et CO^2. Au sortir des chambres, le mélange gazeux est reçu dans une autre chambre réfrigérante, où tombe une pluie d'eau qui condense l'acide sulfurique engendré en vertu de réactions secondaires.

$$SO^2 + CO^2 = SO^3 + CO.$$
$$SO^2 + 2CO^2 + HO = SO^3H + 2CO^2$$

et du soufre, tandis que les autres gaz sont dirigés dans une cheminée d'appel.

Procédé pour souder l'aluminium et ses alliages, par Hunsholtz, rep. par Delage. — (Br. 234439. — 30 novembre 1893. — 20 février 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre, sous l'influence de la chaleur, à un frottement énergique, l'aluminium avec la soudure, composée de zinc et d'étain, ou de zinc et d'autres métaux à point de fusion peu différent de celui de l'aluminium, de manière à éviter l'oxydation de l'aluminium.

Nouveau procédé de métallurgie du nickel et du cobalt, par Manhès, rep. par Freydier-Dubreuil et Janicot. — (Br. 234750. — 9 décembre 1893. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — Les minerais de nickel et de cobalt en vue de la production de ces métaux, sont presque toujours traités par fusion pour matte. Les minerais sulfureux amènent eux-mêmes le soufre nécessaire à la formation de la matte, et pour les minerais non sulfureux, on y supplée par addition de matières sulfureuses ou de soufre dans la première fusion de ces minerais. La matte produite est ensuite traitée, soit par grillage et par fusion successifs, soit même par une opération au convertisseur, suivant un procédé déjà donné par l'auteur, il y a quelques années. Quelle que soit la méthode employée, l'élimination du fer est assez facile et assez complète, mais il n'en est pas de même de celle du soufre ; on a toujours comme produit un sulfure de nickel et du nickel brut contenant une proportion de soufre relativement notable, et dont le traitement ultérieur nécessite, jusqu'à présent, des opérations longues, difficiles, continues, et ne donnant qu'un métal de qualité très imparfaite.

Le présent brevet a pour but le traitement de ce sulfure et de ce nickel brut par une méthode simple, rapide et économique, pour obtenir du nickel marchand en lingots comme les autres métaux usuels, et susceptible de répondre aux emplois industriels qui demandent du nickel pur. En conséquence, le procédé en question n'a donc pour objet que le traitement du sulfure et du nickel brut, préalablement à peu près déferré par un des procédés indiqués. La méthode s'applique aussi au cobalt.

L'expérience démontre que le soufre contenu dans le nickel brut déferré peut être complètement éliminé par la simple fusion de ce métal en présence de certains réactifs fondants spéciaux, basiques ou alcalins mélangés, ou même de chlorure de même nature. Ces réactifs sont la chaux, la baryte, la magnésie, la soude, la potasse, additionnés de chlorure de calcium, de baryum, de magnésium, de sodium, de potassium, etc. Une partie du soufre est éliminée à l'état d'acide sulfureux, et une partie se combine aux réactifs ajoutés, pour former une scorie presque exclusivement com-

posée par un sulfure basique ou alcalin, suivant la nature du réactif employé. Le mélange le plus économique est un mélange de chaux et de chlorure de calcium.

Description. — Soit un métal à traiter exempt de fer, mais contenant une plus ou moins grande quantité de soufre. La fusion avec le réactif indiqué peut être faite dans n'importe quel four ou appareil métallurgique sur sole ou au creuset, à la condition que l'appareil à four ou à creuset en question, puisse supporter les températures élevées nécessaires à la fusion du nickel. Dans la pratique, on peut opérer de préférence sur sole, et dans un four à réverbère chauffé au gaz, tel que le four Siemens ou autre analogue, pourvu qu'il puisse remplir les conditions voulues de température. Le four doit être revêtu intérieurement d'un garnissage basique ou neutre, car avec les réactifs employés, un garnissage autre ne conviendrait pas. Le four étant convenablement chauffé, on le garnit du mélange de chaux, suivant la proportion de chaux et de chlorure de calcium, de manière à faire une sole, puis on place au-dessus de cette sole le nickel grenaillé ou concassé. Puis on ferme la porte du four, et l'on chauffe lentement et graduellement jusqu'à fusion de métal, qui perd une partie de son soufre à l'état d'acide sulfureux. Le nickel coule en raison de sa plus grande densité, atteint la sole, y pénètre, et est désulfuré complètement. Il se produit une scorie de sulfure de calcium qui surnage, et le métal qui est à la partie inférieure est assez pur commercialement. Quand l'opération est terminée, on enlève la scorie, puis on sépare le métal, que l'on reçoit dans des moules appropriés. Quand l'opération est bien menée, le tout doit être dans un état de fluidité parfaite. La scorie ne retient que très peu de nickel, que du reste on récupère, en refondant cette scorie dans le four où l'on a fait la première fusion et forme du nouveau minerai. On obtient avec cette scorie un très bon fondant par la chaux et le soufre qu'elle contient.

Certificat d'addition au précédent brevet. — (Br. 234750. — 6 janvier 1894. — 2 avril 1894.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal, consistant à remplacer le chlorure de calcium par du chlorure de chaux.

Procédé permettant d'introduire du chrome dans les métaux et alliages, et produits qui en résultent, par Placet et Bonnet. — (Br. 233846. — 4 novembre 1893. — 25 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'alliages de chrome et de métaux, consistant à recouvrir le chrome électrolytique d'une couche plus ou moins épaisse d'alliage qui le protège. Quelques millièmes de chrome suffisent pour donner au cuivre, au nickel, à l'aluminium, à l'or, à l'argent, au zinc, au plomb, à l'étain, etc., une dureté très sensiblement plus grande. On emploie le chrome à la dose de 0,5 à 20 %.

Perfectionnements dans la préparation des solutions contenant des sels de zinc, par Choate Parker, rep. par Blétry. — (Br. 235389. — 9 janvier 1894. — 2 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1°. — A traiter un minerai de zinc, de manière à le rendre soluble, en le transformant en sulfate ; 2°. — A le soumettre à l'action d'un courant électrique, et à saturer l'acide libre par de l'oxyde de zinc pur.

Description. — On prépare d'abord de l'oxyde de zinc pur. Pour cela, on mélange le minerai de zinc avec un combustible, on chauffe en présence d'un courant d'air. On volatilise l'oxyde de zinc. Le produit obtenu contient des impuretés, telles que arsenic, antimoine, étain, plomb. On le torréfie à nouveau, de manière à séparer les impuretés, à l'exception du plomb. Pour cela, il suffit de chauffer à une température de 260° à 420°, à laquelle l'oxyde de zinc n'est pas volatil. Ensuite, le minerai à électrolyser est transformé en sulfate, soit par calcination, quand cela est possible, soit par traitement par l'acide sulfurique. Le plomb est alors éliminé, ainsi que les sulfates insolubles. Le minerai est calciné de nouveau vers 260° et 400°. Les sulfates décomposables se décomposent, tandis qu'il reste du sulfate de zinc et des oxydes insolubles ou autres. On dissout la masse, et les matières insolubles se séparent, tandis que le zinc se dissout avec quelques impuretés. On fait passer un courant électrique dans la liqueur, tant que des impuretés se déposent. La densité du courant ne doit pas être moindre, et de préférence un peu plus grande, que celle qui doit être employée ensuite pour le dépôt du zinc. Quand il ne se forme plus de dépôt, on retire la solution, que l'on utilise suivant les besoins.

Procédé de traitement des minerais de cuivre, par Steffahny, rep. par Chassevent. — (Br. 235586. — 17 janvier 1894. — 9 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les minerais de cuivre ou autres produits cuivreux en un sel (sulfaté) que l'on électrolyse, ou que l'on précipite par un procédé chimique.

Description. — Pour cela, on transforme les produits cuivreux en sulfate, puis on mélange avec du sel commun ou un autre chlorure approprié. De cette façon, les métaux à chlorures insolubles peuvent se précipiter. Le protochlorure de cuivre obtenu par réduction, soit par électrolyse, soit au moyen d'un métal ou d'un sulfure, est alors électrolysé. Mais on arrête le courant avant que tout le cuivre soit complètement précipité, lorsque la solution cuivrique contient du nickel.

Pour obtenir l'électrolyse, on emploie des électrodes en mouvement, afin d'obtenir un meilleur résultat. On peut, au lieu d'électrolyse, précipiter le cuivre par un métal ou un oxyde comme la chaux. Pendant l'électrolyse, il se sépare du chlore que l'on recueille et emploie pour la chloruration.

Perfectionnements dans les bains destinés à l'affinage, au durcissement et à la trempe de l'acier, par Bates, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 235762. — 24 janvier 1894.) — 16 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un bain liquide destiné au traitement de l'acier faible (*lowe guide stell*) et de la fonte malléable (*malleable iron*), dans le but d'accroître la finesse du grain du métal, et d'augmenter sa qualité de résistance, de ductilité, d'élasticité, etc., et aussi dans le cas

où on le voudra, d'accroître sa dureté. Ce bain est composé d'alun, de chlorure de sodium, d'huile de benzine ou analogue, de sels ammoniacaux et d'alumine.

Description. — Pour préparer ce bain, on prend, par exemple, 4 litres 500 d'une solution d'alun à 50°-70° B^e, 85 grammes de glycérine, 85 grammes de benzine, ou 170 grammes de l'un des deux liquides à l'exclusion de l'autre, 142 grammes de chlorure d'ammonium, 85 grammes de sulfate d'ammonium, 113 grammes de sulfate de zinc, 170 grammes de nitrate de potasse, 453 grammes de fluorure d'aluminium, 453 grammes de chaux hydratée. On trempe dans ce bain les objets portés au rouge blanc, puis on les y laisse refroidir. Ce bain est bon pour des lingots ou pièces de 3 1/2 à 4 pouces (9 à 10 centimètres) d'épaisseur. Si l'on a à traiter des pièces plus fortes, il est préférable d'ajouter 55 à 60 grammes d'ammoniaque, autant de sulfate d'ammoniaque, et de tripler environ la quantité de sel ammoniac et de fluorure d'alumine.

Pour la fonte malléable, on emploie avec succès le bain suivant : Solution d'alun à 50°-70° B. 4 litres 1/2 ; solution de chlorure de sodium à 40°-50° B, 4 litres 1/2 ; de glycérine ou benzine, 283 grammes ou la moitié de chacun de ces deux liquides ; sel ammoniac, 217 grammes ; chlorure d'ammonium 85 grammes ; sulfate de zinc 400 grammes ; nitrate de potasse 200 grammes ; 85 grammes d'acide azotique ; chaux 906 grammes ; chromate de potasse 170 grammes.

Pour durcir le métal, il faut employer, au lieu des sels de potassium et de sodium, d'autres corps tels que le sulfate de plomb et de l'arsenic. On ajoute à 4 litres 1/2 de solution d'alun, 170 grammes d'huile de benzine, 14 grammes de phosphate de plomb, 7 grammes d'arsenic (?), 85 grammes de sulfate de zinc.

Perfectionnements apportés à la métallurgie des sels des métaux, par Mills Waller, à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235863. — 27 janvier 1894. — 18 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'aluminium, du baryum, du calcium, du magnésium, du potassium et du sodium, en employant le sulfate de ces métaux, ou un mélange de la base du métal à préparer, avec un sulfate que l'on réduit par un agent réducteur. Le sulfure est ensuite transformé en oxyde avec précipitation du soufre, au moyen de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. L'opération est basée sur l'équation suivante :

$$SO^3 + 4M = MS + 3MO$$

dans laquelle M représente un métal. La réaction est toujours exothermique, et dégage une quantité de chaleur assez considérable. L'expérience démontre que lorsqu'un groupe de métaux se combine avec une autre substance pour former des sels, le métal qui émet la plus grande quantité de chaleur, pendant une combinaison, a la moindre affinité absolue pour la substance qui forme le sel.

Le tableau suivant montre les métaux que l'on peut employer en réduisant n'importe quel autre oxyde de la série. Par conséquent, dans les conditions thermiques voulues, l'oxyde de magnésium est réduit par l'un ou l'autre des métaux qui le suivent ; il en est de même pour les autres :

Magnésium	145.860	cal.
Calcium	130.930	»
Aluminium		»
Baryum	124.240	»
Potassium	100.000	»
Sodium	99.760	»
Zinc	85.430	»
Fer	69.000	»
Etain	64.492	»
Plomb	50.300	»

Description. — Par exemple l'alumine ; on la transforme en sulfate, mais ce sel ne peut se sécher à la pression ordinaire. Il émet de l'anhydride sulfurique et de l'eau au-dessous de 200°, et après un traitement prolongé à 300°, il contient encore de l'eau. Pour l'obtenir parfaitement neutre, on le fait bouillir avec un excès d'alumine et l'on filtre. Ce sel n'a aucune tendance à cristalliser dans les solutions à 1,25 au densimètre, densité qui convient bien au but proposé. On mélange cette solution avec de l'alumine en proportion indiquée par la réaction ci-dessous, et on obtient ainsi un composé qui ne perd pas d'acide sulfurique, mais qui abandonne toute son eau à 250°. On sait que ce sel perd son acide sulfurique au rouge. On peut donc considérer à cette température ce composé comme un mélange d'acide sulfurique et d'alumine à l'état de dissociation. On mélange le métal réducteur de fer lavé préférablement. On enlève de l'appareil l'alumine et le sulfate d'alumine mélangés, et on pulvérise, passe au tamis à 60 mailles, et mêle exactement avec le fer. On pilonne le composé dans un creuset en matière réfractaire appropriée, telle que la substance appelée « *Salamondw* » et construit comme les pots à distillation du zinc. Lorsque le creuset est rempli jusqu'à trois pouces du bord, on recouvre, on lute et place dans un fourneau. On expulse l'air avant de chauffer, au moyen de gaz à la houille, pour prévenir l'oxydation du métal. Puis on chauffe au rouge, et l'aluminium distille. La réaction est exprimée par l'équation :

$$3\,(Al^2)^2\,(SO^3)^3 + Al^2O^3 + 48\,Fe = 39\,FeO + 9\,FeS + 4\,Al^2$$

On peut ajouter du sulfate ferreux à l'alumine, au lieu de le mélanger à du sulfate d'alumine ; ce sulfate est séché dans le vide. Les proportions du mélange suivent l'équation :

$$4\,Al^2O^3 + 9\,Fe\,SO^4 + 48\,Fe = 48\,FeO + 9\,FeS + 4\,Al^2$$

On peut de la même manière préparer le baryum, en employant le mélange :

$$BaSO^4 + 3\,FeSO^4 + 17\,Fe = 16\,FeO + 4\,FeS + Ba$$

Cette dernière équation donne de bons résultats.

Le magnésium et le calcium peuvent être préparés de la même façon. Le potassium et le sodium

s'obtiennent, en employant pour le potassium à peu près la même proportion que pour le baryum et pour le sodium, une quantité moitié moindre de sulfate ferreux, et une quantité de fer proportionnellement moindre. Le sulfure de fer vient surnager à la partie supérieure des métaux dans le creuset. On peut le séparer, soit à chaud, soit à froid. Pour cela, on prend une partie de la substance, on la mélange avec de la litharge pulvérisée, et on place dans un creuset en fer. Il se produit la réaction suivante :

$$FeS + PbO = PbS + FeO$$

Le sulfure de plomb est transformé en plomb à la manière ordinaire.

Les vapeurs d'acide sulfureux qui se dégagent sont amenées en contact avec H^2S, produit par l'action de SO^4H_2 sur le sulfure de fer ; il se fait du soufre, et l'oxyde de fer est décomposé suivant la méthode ordinaire.

Procédé pour préparation de fonte Spiegel nickelifère et ferro-manganèse nickelifère pour servir à la fabrication directe d'acier, ou de nickel, ou de ferro-nickel, par HIGGINSON, rep. par Chassevsn. — (Br. 236040. — 3 février 1894. — 25 avril 1894.)

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES.

Système d'amorces pour explosifs de tous genres, par BULLIER, rep. par Chassevent. — (Br. 234389. — 28 novembre 1893. — 19 février 1894.)

Objet du brevet. — Emploi du carbure d'uranium pour amorces, capsules, etc.

Cartouche à gaz explosif, par OCHSÉ, rep. par SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES INVENTIONS MODERNES. (Br. 234437. — 30 novembre 1893. — 22 février 1894.)

Objet du brevet. — Cartouche permettant l'emploi d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène pour les mines.

Description. — Cette cartouche se compose tout simplement d'un récipient fermé portant des électrodes fixées hermétiquement, et contenant un liquide capable de produire le mélange gazeux, tel que de l'eau acidulée. Lorsque l'on fait jaillir l'étincelle entre les deux électrodes, il y a détonation, par suite de la décomposition de l'eau et de l'action de l'électricité sur les gaz formés.

Perfectionnements dans la préparation des poudres et dynamites. — Certificat d'addition au brevet pris le 9 août 1893 par ROUX. — (Br. 232068. — 5 décembre 1893. — 20 février 1894).

Objet — Addition au brevet principal ayant pour but de préciser la composition et le mode d'emploi des explosifs appelés « Welterines ».

Description. — I. — *Explosif de sûreté pour la consommation locale.* Composition type :

Nitrate d'ammoniaque	78 %
Picrocrésylate d'ammoniaque	22 %

On broie et mélange intimement au pilon ou à la meule.

II. — Même préparation pour les *Grisoutines* dont la composition type sera :

Nitrate d'ammoniaque	93 %
Picrocrésylate d'ammoniaque	7 %

III. — *Poudre économique pour consommation locale :*

Nitrate de soude	60 %
Picrocrésylate d'ammoniaque	40 %

IV. — *Poudre pour exportation. Mélange pouvant servir à fabriquer des poudres de tir.* Type de la composition :

Nitrate de potasse	40 %
— de baryte	20 %
Picrocrésylate d'ammoniaque	40 %

V. — *Dynamite pour consommation locale* formée avec :

Nitrate de soude	40 %
Picrocrésylate d'ammoniaque	60 %

On imprègne ce mélange avec :

Nitroglycérine	20 %

VI. — *Dynamite pour exportation,* faite avec le mélange (IV), auquel on ajoute 20 % de nitroglycérine.

VII. — *Poudre destinée a être fabriquée sur lieu de consommation :*

Picrocrésylate d'ammoniaque. } àà (parties égales).
Chlorate de potasse.......... }

On pourra diminuer ou augmenter les proportions de chlorate de potasse, suivant les circonstances; celles de picrocrésylate iront en sens inverse.

VIII. — *Dynamite de grande puissance* formée avec le mélange (VII) imprégné de 15 à 20 % de nitroglycérine.

Les compositions I, II, III et IV doivent être amorcées, pour produire tout leur effet, au moyen d'une capsule extra-forte de 1 gramme de fulminate. Mais on obtiendra un meilleur effet, en employant une cartouche amorce faite avec le mélange n° VII, dans la proportion de 10 à 20 grammes et étant elle-même munie d'une capsule de fulminate; mais cette substitution ne saurait être employée pour la composition n° III, lorsqu'on s'en sert comme *grisoutine.*

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par M. Gerber.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de préparation de chlorates, par W. T. Gibbs et S. P. Franchot, à Buckingham. (Canada). — (Br. anglais 4869. — 7 mars 1893.)

Les auteurs obtiennent les chlorates alcalins ou alcalino-terreux par l'électrolyse des solutions des chlorures correspondants. L'anode est en platine ou charbon. La cathode est formée par une plaque, ou par un réseau métallique recouvert d'une couche d'oxyde, de préférence en cuivre et oxyde de cuivre. Lorsque ce dernier est complètement réduit, on enlève l'anode et la réoxyde par la chaleur au contact de l'air.

Le chlorate formé est isolé par cristallisation.

On peut se demander comment l'Office anglais des Patentes a pu délivrer un brevet, au nom de Sa Gracieuse Majesté, pour un procédé qui n'est nouveau, ni dans son principe, ni dans sa particularité pratique essentielle, l'emploi de cathodes réductibles que l'on réoxyde ensuite.

Production électrolytique du chlore, par le Dr C. Hoepfner, à Francfort, s/m. — (Br. allemand H. 1170 '. — 27 novembre 1893. — 9 juillet 1894.)

Objets du brevet. — 1° — Perfectionnement à la production électrolytique du chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique, consistant à ajouter au liquide des cellules négatives du chlorure cuivrique qui se réduit à l'état de chlorure cuivreux, lequel est maintenu en dissolution par l'excès d'acide chlorhydrique et la présence d'autres chlorures; la solution cuivreuse est réoxydée par l'action de l'air en milieu acide, de telle manière que le procédé peut être rendu continu.

2° — Application du procédé du § 1, à la préparation du brome et de l'iode, par la substitution des bromures et iodures aux chlorures.

Description. — La cathode formée de charbon ou de toute autre substance conductrice insoluble dans l'acide chlorhydrique, plonge dans une solution de chlorure cuivrique que l'on maintient en continuelle agitation, de préférence au moyen d'un courant d'air chaud.

Le chlorure cuivreux qui se forme par réduction reste dissous à la faveur de l'acide chlorhydrique en excès, ou des chlorures alcalins ou alcalino-terreux ajoutés à l'électrolyte. Sous l'action de l'air, ce chlorure cuivreux est continuellement réoxydé.

Grâce à ces dispositions, le rendement en chlore est beaucoup plus élevé à dépense de charbon égale.

Procédé de préparation de formiate d'ammonium, au moyen de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque, par de Lambilly, à Nantes. — (Br. allemand L. 8471. — 14 novembre 1893. — 2 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de formiate d'ammonium, consistant à faire passer à travers un ou plusieurs tubes chauffés entre 40 et 150° C., et remplis de substances poreuses, un mélange de gaz oxyde de carbone et de vapeurs ammoniacales.

Procédé de préparation de ferrocyanures alcalins au moyen des eaux ammoniacales du gaz contenant du ferrocyanure d'ammonium, par W. Lée Rowland, à Philadelphie. (Br allemand R. 7038. — 22 décembre 1893. — 16 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de ferrocyanures alcalins, au moyen des eaux ammoniacales du gaz contenant du ferrocyanure d'ammonium, consistant à faire bouillir le ferrocyanure de fer et d'ammoniaque séparé de ces eaux par les procédés connus, d'abord avec de l'hydrate de chaux, et à métamorphoser le sel de calcium en sel alcalin, par double décomposition avec un alcali carbonaté.

Description. — Les eaux de lavage du gaz, auxquelles on a ajouté au préalable une quantité convenable d'un sel ferreux, sulfate ou chlorure, contiennent le cyanogène sous forme de ferrocyanure d'ammonium. En faisant bouillir ces eaux avec un excès d'un sel de fer ou avec de l'hydrate de fer, il se sépare le ferrocyanure ammoniacal $(AzH^4)^2(Fe^2Cy^6)^6$. On peut aussi déplacer l'ammoniaque par la chaux, mais celle-ci ne doit pas être employée en excès, de manière à ce que toute la terre alcaline ajoutée se sépare à l'état de sel insoluble.

Le précipité obtenu est recueilli, mis en suspension dans l'eau, et bouilli avec un lait de chaux en quantité convenable pour décomposer les ferrocyanures insolubles, et les transformer en sel de calcium soluble. Après filtration et séparation de l'excès de chaux sous forme de carbonate, on transforme, par double décomposition avec le carbonate de sodium ou de potassium, le ferrocyanure de calcium en sel alcalin.

Procédé de préparation de phosphates doubles solubles des alcalis et des oxydes de zinc, cuivre, étain, bismuth et antimoine, par C. Raspe, à Berlin. —(Br. allemand R. 8228. — 17 août 1893. — 19 juillet 1894.)

Objet du brevet. — 1°. — Procédé de préparation de phosphates doubles solubles des alcalis et des oxydes de zinc, cuivre, étain, bismuth et antimoine, sels qui contiennent pour 1 atome de phosphore moins de 3 atomes supposés monovalents de métal lourd et de métal alcalin, consistant à

fondre ensemble des proportions convenables d'acide phosphorique, d'alcali et de l'oxyde métallique dont on veut avoir le sel double ;

2°. — Modification au procédé du § 1, consistant à évaporer une solution d'acide phosphorique additionnée de phosphate alcalin et de l'oxyde d'un des métaux lourds indiqués, et à chauffer jusqu'à fusion du résidu de l'évaporation ;

3°. — Modification au procédé décrit aux §§ 1 et 2, consistant à saturer partiellement l'acide phosphorique par un alcali, à évaporer presqu'à siccité, ajouter l'oxyde lourd et fondre la masse ;

4°.— Substitution de l'oxyde métallique lourd, dans les préparations des §§ 1, 2 et 3, par des combinaisons des métaux correspondants, susceptibles de se décomposer par l'acide phosphorique fondu.

Description 1. — ***Phosphate double d'étain et de sodium.***

En fondant au rouge faible un mélange de :

Protoxyde d'étain	2	molécules.
Anhydride phosphorique	1	—
Phosphate de soude	2	—

on obtient une fonte soluble entièrement à l'eau avec une réaction alcaline, et qui, d'après les rapports des constituants, représente sans doute un pyrophosphate. Les dissolutions de ce sel sont précipitées indifféremment par les acides ou par les alcalis ; elles ne s'altèrent pas par l'ébullition.

Le produit analogue obtenu en substituant l'acide stannique à l'oxyde stanneux est en grande partie insoluble dans l'eau.

2. — *Cuivre et sodium.*

En chauffant un mélange de :

Oxyde de cuivre	2	molécules.
Anhydride phosphorique	2	—
Phosphate de sodium	3	—

on obtient d'abord une masse pâteuse qui durcit à température plus élevée, pour ensuite se liquéfier en bouillonnant assez vivement. Ce bouillonnement paraît dû à un dégagement d'eau. Après refroidissement, le produit, sorte de verre transparent, est en totalité soluble dans l'eau en une liqueur bleue, à réaction légèrement acide, ne précipitant ni par l'ébullition, ni par l'addition d'un acide, mais bien par la soude caustique.

3. — *Zinc et sodium.*

On chauffe jusqu'au rouge vif un mélange de :

Oxyde de zinc	2	molécules.
Anhydride phosphorique	3	—
Phosphate de sodium	4	—

La fonte obtenue est un verre transparent, soluble dans l'eau, avec une réaction légèrement acide, offrant les mêmes propriétés à l'égard des réactifs, que le produit sodium-cuivre.

4. — *Antimoine et sodium.*

Avec l'oxyde d'antimoine, l'acide phosphorique et le phosphate de sodium, dans les proportions :

Oxyde d'antimoine	2	molécules.
Anhydride phosphorique	6	—
Phosphate de sodium	7	—

on obtient déjà au rouge faible une masse fondue transparente ; si l'on chauffe d'avantage, cette masse se solidifie, pour fondre de nouveau à température plus élevée. Le produit de la première fusion est soluble dans l'eau, mais ses solutions se troublent par l'ébullition, par addition d'un acide ou d'un alcali ; elles restent assez longtemps inaltérées à froid.

Si l'on emploie moins d'acide phosphorique ou de phosphate de sodium qu'il n'est indiqué, par exemple 3 ou 4 molécules du premier, 4, 5 ou 6 molécules du second, pour la même proportion d'oxyde d'antimoine, on obtient cependant, à un certain moment de la fusion, un produit entièrement soluble dans l'eau ; mais ces solutions se troublent toutes plus ou moins rapidement à froid. Fait remarquable et qui distingue ces nouveaux sels des combinaisons connues de l'antimoine, ces solutions se décomposent d'autant plus lentement qu'elles sont plus étendues.

Le phosphate stibio-sodique n'est nullement caustique ni corrosif, circonstance qui le rend propre à certains usages techniques ou médicaux.

5. — *Bismuth et sodium.*

Le produit obtenu par fusion de :

Oxyde de bismuth	1	molécule.
Anhydride phosphorique	2	—
Phosphate de sodium	6	—

se dissout en totalité dans l'eau. La solution à 10 °/₀ reste claire durant 24 heures environ ; une solution à 5 °/₀ se maintient inaltérée pendant longtemps ; l'ébullition trouble ces liqueurs à la longue ; les acides et les alcalis les précipitent.

Dans les préparations ci-dessus, on peut remplacer l'oxyde métallique par un sel décomposable au rouge par l'acide phosphorique, nitrate, sulfate, chlorure, etc.

La préparation peut d'ailleurs être modifiée suivant les indications des §§ 2 et suivants.

On évapore, par exemple, une solution d'acide phosphorique en excès avec du sulfure d'antimoine, on ajoute, après décomposition du sulfure, l'alcali nécessaire, et on chauffe à fusion. On arrive, par ce procédé, au même résultat que par fusion du mélange d'oxyde d'antimoine, d'acide phosphorique, et de phosphate de sodium.

Procédé de préparation d'oxyde rouge de fer, par H. N. D'ANDRIA, à Manchester. — (Br. allemand A. 3758. — 1er février 1894. — 6 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'oxyde rouge de fer, consistant à calciner du sulfate de fer mélangé à du sulfate de magnésium, et à lessiver à l'eau le produit de cette calcination.

Description. — Le meilleur résultat s'obtient en calcinant à température aussi basse que possible un mélange à poids égaux de vitriol vert et de sulfate de magnésie. La température est réglée d'après le dégagement d'acide sulfurique, sur l'analyse d'échantillons prélevés de temps en temps dans la masse.

Le sulfate de magnésium ne semble jouer ici qu'une action de présence, car on le retrouve inaltéré dans le produit, après décomposition du sulfate de fer. On le sépare par lixiviation à l'eau, pour l'employer à de nouvelles opérations. La présence de ce sel abaisse sensiblement la température de dissociation du vitriol.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX.

Procédé de régénération de l'étain des débris de fer-blanc, par TH. G. HUNTER, à Philadelphie. — (Br. allemand H. 14231. — 2 janvier 1894. — 19 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour extraire l'étain des rognures de fer-blanc, consistant à traiter celles-ci par une solution de sulfate de cuivre, qui dissout l'étain à l'état de sulfate, en même temps qu'il se dépose du cuivre métallique; en présence du fer, le sulfate d'étain à son tour est décomposé avec mise en liberté d'étain métallique, et formation d'une solution de vitriol de fer.

Description. — L'auteur consacre deux pages à expliquer le jeu des affinités entre le sulfate de cuivre et l'étain. L'étain, contrairement à tous les principes, déplace le cuivre de son sulfate, et se dissout à l'état de sulfate d'étain; mais le fer intervient à son tour, et déplace l'étain de son sulfate.

En réalité, il se trouve que la solution de sulfate de cuivre ronge la couche de fer et détache l'étain qui y est fixé. Au dessous du double fond sur lequel sont disposées les rognures de fer-blanc se rassemble un mélange d'étain et de cuivre que l'on sépare, ou que l'on utilise directement pour la fabrication de bronzes ou de laitons stannifères.

Procédé de séparation du nickel et du cobalt par électrolyse, par le Dr G. VORTMANN, à Vienne. — (Br. allemand V. 2191. — 9 mai 1894. — 23 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de séparation du nickel et du cobalt, par électrolyse des solutions neutres de leurs sulfates additionnées de sulfates alcalins ou alcalino-terreux, en présence ou non de chlorures, consistant à intervertir de temps à autre le sens du courant, de manière à peroxyder l'hydroxydule de cobalt d'abord déposé à la cathode, et à le transformer en hydroxyde de cobalt insoluble, tandis que l'hydroxydule de nickel déposé en même temps se redissout dans l'électrolyte.

Description. — Les sels de cobalt et ceux de nickel électrolysés en présence de sulfates, donnent à la cathode un dépôt d'hydroxydule, ou de sels basiques au premier degré d'oxydation. Si l'on vient, après la formation d'un pareil dépôt, à renverser le sens du courant, l'hydroxydule ou les sels basiques de nickel se redissolvent, tandis que l'hydrate d'oxyde cobalteux s'oxyde en hydrate cobaltique. Après un certain nombre d'alternances du courant, tout le cobalt se trouve insolubilisé à l'état d'hydrate d'oxyde noir, tandis que le nickel est resté en dissolution.

Il est avantageux, pour favoriser l'oxydation du cobalt, d'opérer en présence d'une petite quantité de chlorure; avec 1 °/o environ de sel marin, il devient inutile de renverser fréquemment le sens du courant; le chlore mis en liberté à l'anode agit aussitôt sur l'hydroxyde cobalteux. On active aussi la séparation du cobalt, en chauffant légèrement l'électrolyte. Après précipitation de la totalité du cobalt, on interrompt le courant, on chauffe la liqueur jusque vers 60-70° C., pour redissoudre le peu d'oxyde de nickel entraîné, et on filtre la liqueur qui ne contient plus que des traces, ou point du tout de cobalt.

Procédé de séparation du fer et du zinc de leurs dissolutions, par E. WARSÉE, à Bruxelles. (Br. allemand W. 9849. — 3 mars 1894. — 6 août 1894.)

Objet du brevet — Procédé pour séparer le fer et le zinc de dissolutions contenant des sels de ces deux métaux, consistant à traiter ces liqueurs par du zinc métallique en excès, en même temps qu'on injecte dans la liqueur un courant d'air chauffé à 90° C. environ.

Description. — En traitant une solution de sel de zinc souillée de fer, par un excès de zinc, et injectant dans la liqueur un courant d'air chaud, tout le fer se dépose à l'état d'oxyde magnétique (oxyde ferroso-ferrique) Fe^3O^4. L'opération dure une vingtaine d'heures environ. Lorsque la liqueur est entièrement décolorée, on s'assure par un réactif que tout le fer est déplacé, et on filtre ou sépare par décantation. Le procédé est applicable aussi bien aux solutions de chlorures qu'aux sulfates.

Procédé pour agglomérer les cendres de pyrites (purple ore), par DUISBURGER KUPFERHUTTE, à Duisburg. — (Br. allemand D. 6242. — 24 mars 1894. — 9 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour agglomérer les cendres de pyrites, consistant à les mélanger avec du mâchefer pulvérisé ou des scories, en ajoutant éventuellement de la chaux, et à former le tout en briquettes ou en morceaux de formes quelconques, convenables pour le traitement au haut-fourneau.

Description. — Le mâchefer pulvérisé mélangé aux cendres de pyrites, les agglomère facilement en fragments assez durs et résistants, pour être manipulés sans se briser. On ajoute au mélange une quantité convenable d'eau, et éventuellement d'autres substances comme de la chaux ou du calcaire, on forme la masse en briquettes, ou on l'étale sur une aire, où elle se dessèche en fragments irréguliers. La quantité de scories nécessaire varie de 5 à 20 °/o, suivant qu'on emploie ou non la chaux. Le

produit ainsi obtenu est assez résistant pour se prêter au travail du haut-fourneau. La présence des scories le rend d'ailleurs poreux, et facilement accessible dans toute sa masse aux gaz réducteurs.

Mélange pour cémentation, par F. G. Bates, à Philadelphie. — (Br. anglais 3586. — 17 février 1893. — *Ch. Ztg.*)

Ce mélange comprend les corps suivants :

Charbon et résine ou sciure de bois.
Cryolithe.
Chaux éteinte.
Oxyde de nickel ou de manganèse.
Carbonate de sodium ou de potassium.

Eventuellement, on ajoute encore du sel marin, du salpêtre (?) et de l'alun. Au lieu de chaux, on peut employer un autre hydrate alcalino-terreux. La cryolithe peut être remplacée par un autre fluorure.

Anodes formées de sels basiques de zinc, par Adam Hoeflich, à Munich. — (Br. allemand 75356. — 8 juillet 1893).

Les anodes sont formées d'agglomérés à base de ciment Sorel, oxychlorure ou oxysulfate de zinc, et de substances conductrices comme le charbon de cornues.

SUBSTANCES ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de préparation de thiols, par le Dr E. Jacobsen, à Berlin. — (Br. allemand J. 3172. — 9 avril 1893. — 9 août 1894.)

Objets du brevet. — 1° Procédé de préparation de thiols, consistant à traiter des hydrocarbures non saturés, ou des mélanges de carbures contenant des hydrocarbures non saturés, par l'acide sulfurique, et à sulfurer ensuite les produits obtenus, en les chauffant avec du soufre ;

2°. — Procédé de préparation de thiols riches en soufre, d'après le procédé du § 1, consistant à traiter par l'acide sulfurique des hydrocarbures déjà sulfurés, soit naturels, soit artificiels, obtenus suivant les prescriptions du § 1. Les produits sont ensuite chauffés avec du soufre ;

3°.— Procédé de préparation de thiols riches en soufre, consistant à traiter par le soufre les solutions ou goudrons sulfuriques obtenus dans l'épuration des huiles minérales par SO^4H^2.

Description. — On traite, par exemple, le goudron d'anthracite par l'acide sulfurique, qui fixe les hydrocarbures non saturés, et laisse ceux saturés inattaqués. L'acide sulfurique employé doit être au moins à 1,844 de densité. Le goudron sulfurique est versé dans l'eau salée, et le produit séparé est lavé et séché à basse température. On le chauffe ensuite lentement jusqu'à 155°, en vase ouvert, avec du soufre ; de l'hydrogène sulfuré se dégage, et la cuite, reprise par l'eau, filtrée, neutralisée par une trace d'ammoniaque, est finalement dialysée. La solution de thiol ainsi débarrassée de sels, est évaporée à basse température.

Procédé de préparation d'acide salicylique. — Addition au brevet 73279, par le Dr S. Marasse, à Berlin. — (Br. allemand M. 10709. — 12 avril 1894. — 2 août 1894.)

Objet du brevet. — Modification au procédé du brevet 73279, consistant à soumettre à l'action de l'acide carbonique à chaud, le phénol mélangé d'une quantité suffisante de potasse (carbonate de potassium), pour que la masse ne fonde pas à la température de la réaction.

Description. — Nous obtenons un rendement en acide salicylique voisin de la théorie, en soumettant à l'action de l'acide carbonique comprimé à une température de 130-160°, un mélange intime de :

Phénol	1 partie.
Potasse..........	3 —

On pompe l'acide carbonique dans le récipient, tant qu'il se produit une absorption. Lorsque le manomètre indique la fin de la réaction, on laisse refroidir, on pulvérise la masse légèrement fritée, mais pas fondue complètement, et on en sépare le salicylate par extraction à l'alcool.

En opérant avec une moindre proportion de potasse, la masse fond de plus en plus, et le rendement en acide salicylique est beaucoup diminué.

Procédé de préparation de méthyleglyoxalidine et de ses homologues, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hoechst-sur-Mein. — (Br. allemand F. 7484. — 7 avril 1894. — 9 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de méthyleglyoxalidine et de ses homologues, consistant à distiller le chlorhydrate d'éthylènediamine avec de l'acétate de sodium ou ses homologues.

Description. — On mélange soigneusement :

Chlorhydrate d'éthylènediamine ...	1330 gr.
Acétate de sodium sec	1650 gr.

et on soumet le mélange à la distillation sèche. Le produit rectifié fournit une fraction passant entre 190 et 220° C, qui contient à côté d'éthylènediamine, une quantité notable de méthyleglyoxalidine. On purifie celle-ci par cristallisation de son chlorhydrate.

La base libre est isolée par déplacement au moyen d'un alcali et extraction au chloroforme.

En remplaçant l'acétate de sodium par le propionate ou ses homologues, on obtient les homologues successifs de la méthyleglyoxalidine.

Procédé de préparation de paraphénétolcarbamide et de para-anisolcarbamide. — 3me addition au brevet 63485. (B. 12143), par J. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand H. 13522. — 20 mai 1893. — 9 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de p.-phénétolcarbamide ou de para-anisolcarbamide, consistant à faire bouillir la paraphénétidine ou la para-anisidine avec un sel d'urée, nitrate ou autre, ou avec l'acétylurée.

Description. — On opère à sec ou en présence d'un solvant indifférent, comme l'alcool ou l'eau. On prendra par exemple :

P.-phénétidine	50 kil.
Nitrate d'urée.	70 —
ou Acétylurée.	85 —
Alcool.	50 à 100 —

que l'on chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant à reflux, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé dans la masse indique l'absence de p.-phénétidine libre. Un excès de sel d'urée active la réaction.

On laisse refroidir, on recueille les cristaux déposés, qu'on lave à l'eau froide. On obtient ainsi du premier jet environ 72 kilogr. de paraphénétolcarbamide fondant à 170-171°, entièrement exempte de diparaphénétolcarbamide. On opère de même pour préparer l'anisolcarbamide, avec 45 kilogr. d'anisol, au lieu de 50 kilogr. de phénétol.

COLORANTS ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LEUR PRÉPARATION

Procédé de préparation d'une eurhodine alcoylée à l'azote, par O. N. Witt, à Westend, près Berlin. — (Br. allemand 75911. — 13 juillet 1893. — 1er août 1894).

En traitant la benzyle-α-naphtylamine par le chlorhydrate d'amido-azoparatoluène, on obtient une benzyleurhodine qui, traitée suivant les indications du brevet n° 66361, par un éther alcoyle-halogéné en milieu méthylique à 120° C., fournit une nouvelle couleur, soluble dans l'eau et dans l'alcool en rouge jaunâtre. La solution alcoolique est remarquable par sa brillante fluorescence verte jaune. Cette couleur monte directement sur la soie et sur le coton mordancé au tannin, en belles nuances rouge-cochenille ou écarlate.

Procédé de préparation d'une couleur bleue basique, par A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim. (Br. allemand 75753. — 12 janvier 1892. — 25 juillet 1894).

Modification au procédé du brevet 45268 (bleu Nil). Au lieu du mononitroso-diéthyle-méta-amidophénol, on opère avec le mononitroso-diméthyle-m-amidocrèsol :

$$CH^3 : OH : Az\ (CH^3)^2 = 1 : 4 : 2$$

On combine ce dérivé en milieu indifférent avec l'α-naphtylamine, à chaud. La matière colorante formée cristallise par le refroidissement ; on la purifie par les moyens connus. Elle teint en bleu violeté ; son chlorhydrate et son sulfate sont bien solubles dans l'eau, contrairement aux sels correspondants du bleu Nil.

Pour préparer le mononitrosodiméthyle-m-amidocrésol, il faut opérer en l'absence de tout acide minéral libre.

En nitrosant dans les conditions ordinaires, on obtient, en effet, non le nitrosodiméthylamidocrésol, mais la dinitrosocrésorcine. Le moyen le plus simple d'obtenir le mononitrosodérivé consiste à mélanger des solutions aqueuses froides de chlorhydrate de diméthyle-p-amido-m-crésol de nitrite de sodium ; le nitrosodérivé se sépare peu à peu sous forme de précipité brun-rouge.

Procédé de préparation d'amidodinaphtyleméthanes substitués par des restes aromatiques, par Dahl et Cie, à Barmen. — (Br. allemand 75755. — 25 mars 1893. — 25 juillet 1894).

Nous avons déjà rendu compte de ce brevet, page 303 des brevets du *Moniteur Scientifique* pour l'année 1893.

Procédé de préparation d'une couleur rouge du triphényleméthane teignant sur mordants au moyen de l'aldéhyde paranitrobenzoïque et de l'acide salicylique, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, à Hœchst s/m. — (Br. allemand 75803. — 2 mars 1893. — 25 juillet 1894).

La condensation de 2 molécules d'acide salicylique, et de 1 molécule d'aldéhyde paranitrobenzoïque, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, à 80-100° C. engendre une couleur rouge, teignant sur mordants, qui peut être envisagée comme le carbinol de l'acide p-nitrodioxytriphénylemethanedicarbonique :

$$HC \begin{cases} C^6H^4.\ AzO^2\,(3) \\ C^6H^3.\ OH.\ CO^2H \\ C^6H^3.\ OH.\ CO^2H. \end{cases}$$

Cette couleur est à peine soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, point du tout dans l'éther ; elle est soluble dans l'acétone et dans les alcalis dilués en bleu violet foncé. Les acides la déplacent de ses solutions alcalines en flocons rouges.

Elle se dissout aussi dans les solutions aqueuses d'acétate de sodium, d'où les acides, le sel, etc, la précipitent.

Elle fournit sur les tissus huilés avec les mordants de chrôme, de beaux tons violets, très solides au savon. A ce titre, elle offre un intérêt particulier pour l'impression des indiennes.

Procédé de préparation d'une couleur bleue au moyen du tétraphényletétramidodinaphtyleméthane, par Dahl et Ce, à Barmen. — (Br. allemand 75806. — 28 mars 1893. — 25 juillet 1894).

En chauffant à 180-200° avec de l'aniline et un sel d'aniline le tétra-oxydinaphtyleméthane, fon-

dant à 255° (Voir sur ce corps le mémoire de W. Wolff.— *Berichte*, 26, p.85), on obtient le tétraphénylетétramidodinaphtylеméthane. Ce composé fournit, en solution alcoolique chlorhydrique bouillante, avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, des couleurs bleues.

En faisant agir 1 1/2 molécule de nitrosodérivé sur le tétraphénylеtétramidodinaphtylеméthane, on obtient un bleu, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Avec 3 molécules de nitrosodérivé, on aboutit à une couleur assez soluble qui teint le coton mordancé au tannin en nuances bleues-rouges.

Couleurs jaunes de la série de l'acridine. — Addition au brevet 73334, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 75933. — 24 novembre 1893. — 1er août 1894).

D'après le brevet principal, on fait agir directement sur le produit de réaction de l'ammoniaque sur la fluorescéine, des agents d'éthérification, éther alcoylehalogéne on mélangé d'un alcool et d'un acide minéral. Présentement, les auteurs extraient au préalable du produit de la réaction fluorescéine-ammoniaque, le composé défini $C^{20}H^{15}Az^{3}O^{2}$. Ce produit fournit une série d'éthers de nuances de plus en plus jaunes, dont le terme ultime se rapproche beaucoup de la nuance de l'auramine. En interrompant l'éthérification en temps donné, on obtient des couleurs orangées rouges, orangées jaunes, etc, de telles nuances que l'on désire.

Ces couleurs offrent d'ailleurs les propriétés de celles du brevet 73334, dont elles se distinguent par la pureté de leurs nuances.

Procédé de préparation d'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-sulfonique, par L. CASSELLA et Ce, à Francfort. — (Br. allemand 75962. — 2 juillet 1893. — 1er août 1894).

Chauffé avec un lait de chaux sous pression, à 220-240°, l'acide α_1-α_4-naphtylènediamine-α_2-sulfonique du brevet 70019 échange ses deux groupes amidogènes contre deux hydroxyles, et fournit l'acide α_1-α_4-dioxynaphtaline-α_2-sulfonique dejà connu.

Après réaction, on filtre la solution froide, on acidule, on réduit par évaporation au tiers environ, et sature de sel marin. Le sel sodique de l'acide α_1-α_4 dioxynaphtaline-α_2-sulfonique cristallise dans ces conditions en prismes incolores.

Couleurs disazoïques primaires dérivées de l'acide m-phénylènediaminedisulfonique. Addition au brevet 73369, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 76118. — 10 octobre 1893. — 1er août 1894).

L'acide m-phénylènediaminedisulfonique n'est pas seulement capable de s'unir à 1 molécule d'un diazodérivé pour engendrer les couleurs monoazoïques du brevet 73369, il peut fixer encore une seconde molécule du même ou d'un autre diazodérivé, donnant ainsi naissance à une série de couleurs disazoïques primaires.

Celles-ci s'obtiennent par les procédés généraux de fabrication des azoïques, en solution neutre ou acétique.

Les plus intéressantes parmi ces couleurs sont celles qui résultent de l'union de 1 molécule d'acide m-phénylènediaminedisulfonique, avec 1 molécule de diazodérivé de la primuline et 1 molécule du diazo de l'une des amines suivantes :

Aniline, o-ou-p-toluidine, m-xylidine, α-ou-β-naphtylamine.

Les acides sulfoniques dérivés de ces amines, notamment :

L'acide β_1-naphtylamine-α_4-sulfonique (brevet 20760).

L'acide β_1-naphtylamine-β_3-sulfonique (Broenner).

L'acide β_1-naphtylamine-α_3-sulfonique (Dahl).

Les couleurs obtenues varient du jaune orangé au brun.

Pour la préparation, il est avantageux, lorsqu'on opère avec des acides sulfoniques ci-dessus, de fixer d'abord le diazodérivé de la primuline sur l'acide m-phénylènediaminedisulfonique, et ensuite le diazodérivé de l'acide amidosulfonique. Dans le cas des amines non sulfoconjuguées, il est préférable de renverser l'ordre des opérations, et de fixer la primuline en dernier.

Procédé de préparation d'acide anthracènedisulfonique, par la SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS. — (Br. allemand 76280. — 24 novembre 1893. —8 août 1894. — Addition au brevet 72226).

Le procédé décrit dans notre brevet n° 73961, 1re addition au n° 72226, fournit un mélange de deux acides anthracènedisulfoniques, α et β, où domine généralement le premier isomère. On peut obtenir l'acide β comme produit principal, en modifiant ce procédé, et attaquant l'anthracène par 4 à 5 parties d'acide peu concentré. Pour le traitement et la séparation des produits, se reporter au brevet principal.

Procédé de préparation d'acide-α_1-chloronaphtaline-α_2-β_1-β_4-trisulfonique, au moyen de l'α-chloronaphtaline ou de l'acide $\alpha_1\alpha_2$-chloronaphtalinesulfonique, par K. OEHLER, à Offenbach S/M. — (Br. allemand 76230. — 28 novembre 1893. — 8 août 1894.)

En chauffant à 80°C. l'α-chloronaphtaline avec 5 parties d'acide sulfurique fumant à 45 °/o d'anhydride, on obtient un acide trisulfoconjugué contenant les groupes SO^3H aux positions α_2-β_1 et β_4. On obtient le même acide, en partant de l'acide α_1-chloronaphtaline-α_2-monosulfonique, dont on chauffe le sel de sodium à 170° avec 5 parties d'acide fumant à 20 °/o d'anhydride.

Le produit de la réaction est transformé par les moyens habituels en sel de sodium. Celui-ci est en poudre blanche très soluble dans l'eau, d'où le sel marin déplace des flocons cristallins. Dissous dans une petite quantité d'eau bouillante, il se dépose par le refroidissement des aiguilles microscopiques à 4 molécules d'eau de cristallisation.

Cet acide offre un intérêt industriel en raison de sa facile transformation en l'acide naphtoltrisulfonique qui, par nitration, engendre le jaune de naphtol S.

Procédé de préparation de couleurs bleues teignant sur mordants dérivées de la dinitro-anthraquinone. — 3e addition au brevet 67102, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 76262. — 9 juin 1892. — 15 août 1894.)

D'après notre brevet principal, on prépare des couleurs anthracéniques bleues, en traitant des acides dinitro-anthraquinonesulfoniques par des réducteurs. Nous obtenons les mêmes produits, mais de nuances plus pures, en agissant directement sur les dinitroanthraquinones α ou β, séparées ou mélangées, et sulfoconjuguant ensuite dans une même opération.

1er *Procédé.* — On réduit les dinitroanthraquinones partiellement par un agent approprié, comme le chlorure stanneux, en milieu acide ou alcalin, le sulfure d'ammonium ou de sodium, etc. Les produits, partiellement réduits, sont ensuite traités par l'acide sulfurique fumant pendant plusieurs heures à 130°C. jusqu'à solubilisation.

2e *Procédé.* — On réduit en milieu d'acide sulfurique fumant par un métal, étain, zinc, fer, ou du charbon, du soufre, etc., en maintenant la température à 130°C jusqu'à solubilisation.

Procédé de préparation des acides α_1-β_3 et α_1-β_4-chloronaphtalinesulfoniques, par K. OEHLER, à Offenbach S/M. — (Br. allemand 76396. — 31 décembre 1893. — 22 août 1894.)

On n'a obtenu jusqu'ici, en sulfoconjuguant directement l'α-chloronaptaline, que les acides-α_1-α_2 et α_1-α_3-chloronaphtalinesulfoniques. Nous avons reconnu qu'en attaquant 1 partie de chloronaphtaline par 1 à 1 1/2 partie d'acide sulfurique à 66°Be à 160-170°C, on obtient un mélange des acides α_1-β_3 et α_1-β_4-chloronaphtalinesulfoniques. On sépare ces deux acides par cristallisation de leurs sels potassiques.

De ces acides, il est facile de dériver les acides naphtolsulfoniques et naphtylaminesulfoniques correspondants, par fusion avec les alcalis, ou traitement par l'ammoniaque en vase clos à chaud. On peut également les employer à la préparation d'acides naphtoldisulfoniques, en les transformant en acides disulfoconjugués, qu'on traite ensuite par les alcalis fondants.

Procédé de préparation d'acides métanaphtylènediaminesulfoniques deux fois substitués, par FARBENFABRIKEN BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 76414. — 8 juin 1893. — 22 août 1894. — Add. au D. R. P. 75296.)

En remplaçant dans les préparations décrites au brevet principal, les acides naphtylamine-m.-sulfoniques par les acides α_1-naphtylamine-β_2-β_3-disulfonique et α_1-naphtylamine-β_2-β_4-disulfonique, on obtient des dérivés doublement et symétriquement substitués par des restes alcoylaromatiques ; ces composés dérivent de la méta (α_1-β_2) naphtylènediamine.

Au lieu de l'aniline et de ses sels, on peut opérer avec d'autres amines aromatiques, comme la p.-toluidine et ses sels, etc.

Les acides ainsi obtenus :

Acide diphényle α-$_1$-β_2-naphtylènediamine-β_3 sulfonique.
« Di-p.-tolyle-α_1-β_2-naphtylènediamine-β_3-sulfonique.
« Diphényle-α_1-β_2-naphtylènediamine-β_4-sulfonique.
« Di-p.-tolyle-α_1-β_2-naphtylènediamine-β_4-sulfonique.

sont très peu solubles dans l'eau, même à chaud, peu solubles dans l'alcool. Leurs sels alcalins se dissolvent bien dans l'eau, d'où le sel marin les déplace. Ces sels sont également solubles dans l'alcool, et ces solutions sont douées d'une intense fluorescence bleue.

Procédé de préparation d'acide m.-oxydiphénylaminesulfonique, par AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand 76415. — 21 juin 1893. — 22 août 1894.)

En chauffant au bain-marie :

M.-oxydiphénylamine	1 partie.
Acide sulfurique à 66°Bé..................	2 1/2 »

on obtient un acide monosulfoconjugué qui se sépare en grains, lorsqu'on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée.

L'acide libre est assez soluble dans l'eau ; l'addition d'un acide minéral, notamment d'acide sulfurique, le précipite en grande partie de ses solutions. Les sels alcalins, sodique ou potassique, cristallisent aisément ; le sel marin les déplace de leurs solutions.

L'acide nitreux le métamorphose en un dérivé nitrosé qui teint la laine chromée en brun.

Notre acide m.-oxydiphénylaminesulfonique se distingue de l'acide isomérique déjà connu (*Berichte* 22, p. 2910), par ce qu'il fournit des dérivés colorants du groupe des rhodamines, tandis que l'isomère connu est incapable de réagir dans le même sens.

TEINTURE. — IMPRESSION. — APPRÊTS.

Procédé pour imperméabiliser les tissus, le papier et autres analogues, au moyen d'oxyde de cuivre ammoniacal et de chromates, par ALF.-E. HEALEY, à Willesdenjunction (Angleterre). — (Br. allemand H. 14717. — 17 mai 1894. — 19 juillet 1894.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de traitement du papier, des tissus, et autres produits textiles, au moyen de la solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, à laquelle on ajoute un chromate pour obtenir des nuances plus vives, et une plus longue durée des produits ;

2°. — Procédé pour la préparation du bain d'oxyde de cuivre ammoniacal chromaté, consistant à traiter du cuivre métallique par une liqueur ammoniacale additionnée de bichromate alcalin, sodium, potassium ou ammonium, ou d'une autre combinaison du chrome fournissant avec l'ammoniaque du bichromate d'ammoniaque ;

3°. — Modification au procédé du § 1, consistant à passer d'abord le tissu ou le papier dans une solution de bichromate, et ensuite dans le bain d'oxyde de cuivre ammoniacal, ou inversement.

Description. — Des copeaux de cuivre bien nettoyés sont mélangés dans un récipient muni d'un agitateur, avec 3 fois leur poids de bichromate de potasse. On fait couler peu à peu dans la masse l'ammoniaque à 8-15 %, en agitant pendant plusieurs heures. On laisse reposer ensuite pour séparer l'hydrate d'oxyde de chrome précipité. La solution claire est alors prête pour l'usage. Le précipité est lavé d'abord à l'ammoniaque étendue, puis à l'eau pure ; on le sèche et l'utilise comme couleur pour peinture, ou de toute autre manière. Les eaux de lavage servent au bain suivant.

La quantité de chrome dissous dans le bain dépend de l'excès de bichromate employé, dont une partie a été réduite pour oxyder le cuivre, et former de l'hydrate d'oxyde de chrome.

Le papier ou l'étoffe à imperméabiliser sont plongés dans ce bain, passés ensuite entre des cylindres, qui enlèvent l'excès de liqueur, et séchés.

Procédé de teinture en plusieurs couleurs par enlevage, par The Arnold Print Works, à North-Adams, Etats-Unis. — (Br. anglais 3186. — 13 février 1893. — *Chem. Ztg.*)

Le procédé permet d'obtenir des motifs colorés sur un fond de nuance différente. Le tissu de coton est mordancé au tannin et sel d'antimoine, puis imprégné avec une solution d'acétate d'alumine, ou de tout autre mordant pour couleurs d'alizarine.

On imprime avec une couleur d'aniline, le bleu de méthylène par exemple, en solution acétique, contenant un rongeant pour le sel d'alumine ; on vaporise, donne un bain de bouse, lave et rince. On teint ensuite en alizarine.

Procédé pour imprimer en indigo, par André Blanchon et Aug. Allegret, à Lyon. — (Br. américain 522042. — 26 juin 1894. (*ibid.*).

Le procédé s'applique aux tissus ou aux filés. Il consiste à imprimer avec une couleur formée d'indigo brut ou purifié, délayé dans un épaississant convenable. On passe ensuite le tissu dans un bain réducteur pour réduire l'indigo adhérent à la fibre, et on réoxyde ensuite comme d'habitude.

Procédé pour charger la soie et la chappe, par H. J. Neuhaus Nachfolger, à Crefeld. — (Br. allemand 75896. — 25 janvier 1893.)

L'auteur emploie comme charge pour les soies une combinaison double d'oxyde d'étain et d'acides silicique et phosphorique. On traite la marchandise, soie grége ou bouillie, en flotte ou en pièce, mi-soie ou tout soie, pendant 1 heure, par un bain de sel d'étain à 25-30° Bᵉ, on lave, et passe durant 1/2 heure à 1 heure dans un bain tiède de phosphate de sodium à 3-5° Bᵉ. Après un nouveau lavage, on termine par un bain au même degré, de silicate de soude, et un dernier lavage. Cette série d'opérations peut être répétée jusqu'à six fois, suivant le degré de charge que l'on veut obtenir.

A la cinquième tournée, la charge atteint 100 à 120 % du poids de la soie ; dans les mêmes conditions, on n'obtient avec le sel d'étain et le tannin qu'une augmentation de poids de 40 à 50 % environ. Même chargée à 100 %, la soie, traitée par ce procédé, reste bien blanche, souple et brillante, et elle a plus de main que lorsqu'elle est traitée par l'un des procédés connus.

POUDRES — EXPLOSIFS

Nouvel explosif, par W. Evelyn-Liardet, à Elsternwick (Victoria). — (Br. américain 521021. — 5 juin 1894. — *Chem. Ztg.*)

On chauffe à 120° une certaine quantité de goudron, et on y incorpore de l'acide picrique ; on délaie dans la masse du charbon pulvérisé, et après refroidissement, on passe au tamis pour homogénéiser le mélange. Finalement, on y ajoute encore du chlorate et du chlorure (?) alcalin, et on réchauffe jusqu'à ce que le produit ait pris une couleur bien noire. Il ne reste plus qu'à granuler l'explosif ainsi constitué.

Explosif à base de nitroglycérine, par M.-E. Léonard, à Manchester. — (Br. allemand L. 8421. — 24 octobre 1893. — 6 août 1894.)

Objet du brevet. — Explosifs à base de nitroglycérine, contenant comme substance absorbante, de l'urée, et éventuellement du coton-poudre, du lycopode et une huile grasse.

Description. — Pour l'arme de calibre 33, adoptée par les Etats-Unis, nous avons trouvé que la poudre la plus avantageuse se compose de :

Nitroglycérine	30 parties
Coton-poudre............	50 —
Poudre de lycopode......	10 —
Urée en poudre fine......	5 —

Pour préparer cette poudre, on mélange les substances en proportions voulues, on ajoute de l'acétone ou un mélange d'acetone et d'acétate d'éthyle ou d'amyle (75 à 80 parties), on malaxe le tout jusqu'à formation d'une pâte claire et homogène, que l'on abandonne au repos pendant une douzaine d'heures en vase clos. Après ce temps, on la malaxe de nouveau, à l'air, pour obtenir un mélange parfait et évaporer le solvant, puis on la forme en grains, au moyen d'une machine spéciale qui la met d'abord en rubans sans fin qu'elle découpe ensuite. Pour augmenter la résistance de cette composition à l'humidité, on peut y ajouter quelques centièmes d'huile de coton, ou d'une autre substance grasse neutre.

Procédé pour augmenter la stabilité des substances organiques nitrées, par R. Ch. Schupphaus, à Brooklyn (New-York). — (Br. allemand Sch. 9304. — 28 novembre 1893. — 9 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour augmenter la stabilité des produits organiques nitrés, consistant à leur additionner, de préférence après complète dessiccation, une certaine proportion d'urée.

Description. — Les lavages à l'eau ou à l'eau alcaline laissent toujours dans les substances organiques nitrées, coton-poudre, nitroglycérine, etc., des traces d'acide qui facilitent leur décomposition spontanée. Nous avons trouvé que l'urée, en neutralisant ces acides, communique aux explosifs nitrés une stabilité très grande. L'addition d'urée peut être faite avant dessiccation complète du produit nitré ; mais il est préférable de ne la pratiquer qu'après coup, sur l'explosif séché, au moment de le mettre en forme définitive. L'urée est dissoute dans un des solvants habituels des nitrates explosifs, acétone, alcools, ou éthers acéto-méthylique ou éthylique. Il suffit, en général, d'en ajouter de 1 à 1 1/2 °/₀ du poids de l'explosif.

L'urée a cet avantage sur d'autres alcalins proposés dans le même but, que les sels qu'elle fournit avec les acides retenus par le corps nitré, c'est-à-dire son sulfate, son nitrate et son nitrite, sont des composés anhydres, très stables, ne se colorant pas à la longue, et dont la présence n'altère en aucune façon les propriétés de l'explosif.

RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUCS. — VERNIS

Composition pour le nettoyage et l'entretien de l'argenterie, du ruolz, ou autres métaux argentés, par J. Wilkie, à Dundee. — (Br. anglais 3505. — 16 février 1893. — *Chem. Ztg.*)

On dissout du cyanure de potassium dans de l'eau chaude, et on ajoute une quantité équivalente de nitrate d'argent dissous à part. Le précipité de cyanure d'argent est recueilli sur filtre, lavé et redissous dans du cyanure de potassium additionné d'un excès d'ammoniaque (1).

Cette solution est incorporée à une pâte formée de savon cuit avec de l'eau, et de craie en quantité suffisante pour obtenir une masse de consistance convenable.

Compositions plastiques résistant aux acides, par John A. Just, à Syracuse, États-Unis. — (Br. américain 5206 0. — 29 mai 1894).

Les constituants, dont les proportions peuvent varier suivant l'usage auquel est destiné le produit, le degré de plasticité ou de fusibilité qu'il doit avoir, etc., sont :

Huile de lin, crue ou cuite.
Gutta-percha.
Résine ou gomme-laque.
Asphalte ou bitume.

Le mélange en proportions convenables est soumis à l'action de la chaleur, malaxé, puis façonné en feuilles, plaques, etc. On peut en faire des cuvettes pour photographes, récipients, vases de piles ou d'accumulateurs, etc., etc.

Corps de couleurs à la colle, par Hastrup et Cᵉ, à Hambourg. — (Br. allemand H. 14477. — 4 janvier 1894. — 16 juillet 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un corps pour couleurs à la colle, consistant à dissoudre de la gélatine dans le double environ de son poids d'eau, à ajouter quelques centièmes d'un corps gras, comme du beurre de coco ou de l'huile de stéarine, à incorporer enfin dans la colle maintenue fluide à une température inférieure à 50°C de la farine ou amidon de sagou ou de pommes de terre ; le produit est coulé en formes et mis à sécher.

Description. — On met à gonfler dans l'eau froide durant 4 heures environ de la colle animale aussi grasse que possible ; les tablettes gonflées sont mises à fondre dans une marmite, jusqu'à ce qu'on ait une colle homogène, épaisse. La quantité d'eau nécessaire varie suivant la qualité de la gélatine employée ; en moyenne, il convient de prendre environ 2 parties d'eau pour 1 de colle sèche. En laissant la solution en repos pendant une vingtaine de minutes à la température de 90°C environ, on voit la graisse contenue dans la gélatine se rassembler à la surface du bain. Si la proportion de graisse est jugée trop faible, on ajoute un centième environ (du poids de la dissolution) de beurre de coco ou d'huile de stéarine. Cette quantité peut être portée à 2 °/₀ avec des colles très maigres. D'après l'expérience de l'auteur, seules les graisses indiquées donnent un résultat favorable. Finalement, on incorpore dans la colle maintenue à une température d'environ 45 à 50°C. une petite quantité de farine ou d'amidon de sagou ou de pommes de terre qui forme peu à peu empois ; lorsque la masse est bien homogène, on la coule en formes, et on la sèche suivant les procédés connus.

Procédé de préparation d'un liant pour couleurs d'enduits, par Beckmann, à Munich. — (Br. allemand B. 14844, 12 juin 1894. — 16 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un liant pour couleurs, consistant à ajouter à une émulsion composée d'une solution de gomme arabique additionnée d'huile de lin, une certaine proportion de glycérine, de cire, de suif et de savon vert ; le tout est cuit jusqu'à consistance convenable et, après refroidissement, malaxé jusqu'à parfaite incorporation, axec la couleur minérale qu'on a choisie.

Description. — Les proportions à employer sont d'environ :

Eau	600 à 800	parties pondérables.
Gomme arabique..	050 à 800	—
Huile de lin.......	400 à 500	—
Glycérine..........	200 à 800	—
Cire	15 à 25	—
Suif	30 à 45	—
Savon vert........	30 à 60	—

On cuit jusqu'à ce qu'on ait une masse de fluidité convenable, bien homogène.

(1) Ce procédé est connu de toute antiquité.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de traitement des salins de betteraves, par le Dr L. Sternberg, à Jersey-City (Etats-Unis). — (Br. allemand S 3419. — 31 novembre 1892. — 11 juin 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'ammoniaque au moyen des salins de betteraves, par une opération continue, consistant à faire absorber les résidus de distillation de l'alcool de betteraves par des corps poreux comme le coke, le charbon de mélasses, etc., et à calciner ce mélange dans un courant de vapeur d'eau circulant dans le même sens que la substance qui est desséchée, avant d'arriver dans l'appareil à calcination.

Description. — Les lessives débarrassées de terres alcalines caustiques par saturation au gaz carbonique, sont évaporées jusqu'à 85° Bé environ, et le sirop ainsi obtenu est mélangé avec une substance absorbante en grains ou en poudre, qui forme avec lui un produit solide, que l'on dessèche au moyen des gaz perdus des foyers de générateurs. Nous employons à cet effet, soit le coke, le noir d'os, ou d'autres charbons analogues. Lorsque la fabrication est en marche régulière, il est plus avantageux de se servir comme absorbant, du charbon résiduel laissé par les opérations précédentes, qu'il devient alors sans intérêt de lessiver à fond.

Il suffit, pour un sirop amené au degré indiqué, d'employer de 2 à 3 parties de substance absorbante, pour 2 parties de lessive concentrée. C'est ce mélange que nous soumettons à la calcination dans un four spécial muni d'un agitateur mécanique, qui fait circuler la matière d'un bout à l'autre de l'appareil. La vapeur d'eau y est envoyée dans le même sens. Ce procédé augmente sensiblement le rendement en ammoniaque.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES

Procédé de préparation d'un savon de benzine solide, par J. Schicht, à Aussig-s-Elbe. — (Br. allemand Sch. 9104, — 4 septembre 1893. — 23 juillet 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un savon à dégraisser solide, consistant dans l'addition d'une grande quantité de benzine à une solution de savon ; pour empêcher la séparation de la benzine d'avec le savon, on ajoute à la masse, en la battant fortement et longtemps, une petite quantité d'un corps gras.

Description. — On obtient un savon consistant, en émulsionnant les proportions suivantes :

Savon..................... environ	20 parties
Benzine..............................	80 —
Graisse végétale ou animale.........	5 —
Eau pour dissoudre le savon.........	Q. S.

On agite vivement la masse, et il arrive un moment où celle-ci épaissit beaucoup ; la benzine alors fait corps avec le savon, et ne s'en sépare plus que très lentement, par évaporation superficielle.

La préparation analogue obtenue avec :

Dissolution concentrée de savon.....	45 parties
Benzine..............................	50 —
Corps gras...........................	5 —

se conserve très longtemps, et enlève très bien les taches de graisse sur toutes les étoffes, voire même les taches de cambouis ou d'encre d'imprimerie.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé pour désagréger les fibres végétales, par E. Rudel. — (Br. allemand R. 8471. — 3 janvier 1894. — 18 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour désagréger les fibres végétales, et en extraire la cellulose, consistant à préparer les matières premières destinées à l'attaque, par les lessives alcalines, en les faisant macérer pendant 2 à 4 heures dans de l'eau acidulée, et les soumettant ensuite à l'action de la vapeur d'eau, en les décoctionnant avec l'eau acidulée.

Description. — Supposons que l'on ait à préparer de la pâte à papier de paille. La paille est découpée en bouts de 10 à 15 millimètres de longueur, et mise à macérer durant quelques heures à la température ordinaire dans une eau à 1/2-1 1/2 °/₀ d'acide chlorhydrique, sulfurique ou autre. On emploiera par exemple, pour 1,000 litres d'eau, 1/2 litre d'acide chlorhydrique de densité 1.16 ou 2/3 de litre d'acide nitrique de densité 1.5. Pour 100 parties de paille hachée, on prend environ 750 parties de ce liquide, dont 225 parties sont absorbées dans l'espace de 2 heures, et 325 dans 3 heures. On malaxe de temps à autre pour faire pénétrer le liquide dans les tubes de la paille. Après avoir séparé l'excès de liquide qui s'est chargé d'une partie des substances extractives et colorantes de la paille (jusqu'à 10 °/₀ du poids de celle-ci), on soumet la paille gonflée à l'action d'un courant de vapeur d'eau, de préférence sous pression à 110-125°, durant 1/2 heure environ. Cette opération saccharifie la plus grande partie des hydrates de carbone, produits de désassimilation de la cellulose, et les solubilise de telle sorte, que les alcalis achèvent la désagrégation, sans qu'il soit utile de chauffer au dessus de 100° sous pression.

PEAUX — CUIRS — TANNERIE

Procédé de tannage, par la Société anonyme des matières tannantes et colorantes, à Paris. — (Br. allemand S. 7821. — 27 février 1894. — 9 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de tannage des peaux, consistant à ajouter aux bains ou extraits de

substances tannantes, soit en même temps que l'on y place les peaux, soit au cours du tannage, des graines de lin ou d'autres semences oléagineuses, soit sous forme de décoction, de pâte, ou toute autre forme convenable, dans le but d'obtenir un cuir souple.

Description. — La proportion de semences oléagineuses convenable dépend de la nature de la semence employée, et du degré de souplesse qu'on veut communiquer au cuir en traitement.

On obtient un bon résultat avec une décoction de graine de lin; mais on peut ajouter cette graine ou toute autre analogue sous une forme quelconque.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — ÉMAUX

Préparation d'une frite pour verres ordinaires, par Arthur P. Ayling, à Milwaukée, Etats-Unis. — (Br. américain 522001. — 26 juin 1894. — *Chem. Ztg*).

La composition de ce verre comprend :

Sable	environ	100 parties
Argile —		100 —
Sulfate de sodium		51 —

Le rédacteur du *Chemiker Zeitung*, à qui nous empruntons ce bref compte rendu, remarque qu'en Allemagne, on emploie depuis longtemps des mélanges analogues pour le verre à bouteilles ordinaire. Il aurait pu ajouter que déjà les Phéniciens faisaient du verre, en fondant un mélange de sable, d'argile et d'un sel de sodium.

Procédé pour décorer la porcelaine, le verre et autres analogues avec des ornements métalliques brillants, par W. Grune, à Berlin. — (Br. allemand 75905. — 26 octobre 1893.)

Le procédé permet d'obtenir les combinaisons les plus variées de verre coloré ou non, opaque ou transparent, et de métal blanc-platine, ou jaune-or de différentes nuances. Il consiste à former sur l'objet à décorer une premiere couche uniforme de métal, or ou platine, par les procédés connus. L'enduit métallique est ensuite recouvert d'une couche de cire ou d'autre substance résistant aux acides, qu'on enlève par places comme pour une gravure sur métal. On attaque le métal des parties mises à nu par l'eau régale, ou un autre acide ou mélange d'acide approprié. Au lieu d'acide, on peut se servir aussi d'une pâte corrosive formée, par exemple, de terre d'infusoires, à laquelle on a fait absorber l'eau régale, le mélange d'acide nitrique et fluorhydrique, etc. Lorsque l'enlevage du métal et, éventuellement, la gravure sous-jacente sont terminés, on lave à l'eau, puis on enlève par la benzine ou autre dissolvant analogue la couche de cire sous laquelle apparaît l'enduit métallique avec son éclat et son brillant.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé d'amélioration des ciments, par G. Prussing, à Iéna. — (Br. allemand 75476. — 2 mai 1893. — 6 juin 1894.)

Objet du brevet. — Procédé pour améliorer les ciments, consistant à soumettre le produit cuit et réduit en fragments de grosseur convenable, à l'action de l'eau bouillante ou de la vapeur d'eau, avant de le moudre.

Description. — Pour que les ciments acquièrent un volume constant, et ne foisonnent pas dans les emballages, il est nécessaire de les laisser, durant des semaines, souvent des mois, exposés à l'air avant de les passer au moulin. Ils reprennent dans ces conditions une certaine proportion d'eau.

On arrive au même résultat, en immergeant pendant quelques instants dans l'eau bouillante, en aspergeant d'eau bouillante, ou encore en traitant par la vapeur d'eau, le ciment cuit et concassé en fragments de la grosseur d'une noix. Aussitôt après ce traitement, le produit peut être moulu ; le ciment ainsi traité fait prise et durcit aussi bien que celui qui a été hydraté par une longue exposition à l'air.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé de préparation d'une scorie Thomas artificielle, par Aug. Forschepiepe, à Wetzlar. — (Br. allemand. F. 7251. — 19 décembre 1893. — 2 août 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de scorie Thomas artificielle, consistant à fondre les scories de haut-fourneau, avec de la phosphorite plus ou moins ferrugineuse.

Description. — On fond dans un bon fourneau à coupole, au moyen de coke, un mélange de :

Scories de haut-fourneau très alcalines et manganésifères	1 partie.
Phosphorite pauvre	1 —
Phosphorite à 20 °/₀ environ d'oxyde de fer	1 —

Le produit offre la composition moyenne et les propriétés de la scorie de déphosphoration. La plus grande partie de son phosphate est soluble dans le citrate d'ammoniaque.

COMBUSTIBLE. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Procédé pour désinfecter le pétrole et les hydrocarbures analogues, par A. J. Tempère, à Paris. — (Brevet allemand M. 4075. — 10 mars 1894. — 16 juillet 1894).

Objet du brevet. — Procédé de traitement du pétrole et des hydrocarbures analogues, leur enlevant leur mauvaise odeur, consistant dans l'addition à ces carbures d'une petite quantité d'acétate d'amyle.

Description. — L'addition de 1 °/₀ environ d'acétate d'amyle aux pétroles d'éclairage masque complètement leur odeur désagréable. La présence de cet ether n'offre d'ailleurs aucun inconvénient, soit pour la beauté de la flamme, soit au point de vue des produits volatils de la combustion.

Procédé d'épuration et d'utilisation des gaz à odeur désagréable produits par la combustion des substances organiques, par H. Reichardt, à Dessau. — (Br. allemand R. n° 7847, 11 février 1894. — 30 août 1894.

Objet du brevet. — 1°. — Epuration des gaz de combustion azotés qui se forment, lorsqu'on brûle ou calcine des substances organiques, consistant à mélanger celles-ci intimement avec des terres alcalines, comme des boues de sucrerie incomplètement saturées ou autres résidus industriels analogues.

3°. — Emploi des gaz de combustion du § 1 débarrassés de l'ammoniaque pour la carbonatation des jus sucrés ou des mélasses chaulées.

3°. — Récupération de l'ammoniaque des gaz obtenus suivant le § 1.

Descripion. — On fait un mélange des substances organiques à calciner, avec une quantité de chaux variable suivant la nature de ces substances. La chaux peut être remplacée par une autre terre alcaline, ou un alcali. On peut employer aussi les liqueurs alcalines résiduelles de diverses fabrications, par exemple de la fabrication des pâtes à papier, du désucrage des mélasses, des lavages de laine, etc.

Le mélange est calciné dans des cornues. Il fournit des gaz riches en ammoniaque, que l'on reçoit dans de l'acide sulfurique, L'acide carbonique qu'ils contiennent est employé à la carbonatation des jus chaulés ou à tout autre usage analogue. Enfin les gaz hydrocarbonés qui restent sont recueillis et servent au chauffage ou à l'éclairage.

Liste des brevets dont le Moniteur scientifique a rendu compte, accordés par l'Office des Brevets de Berlin, du 11 février au 10 août 1894.

N° de la demande.	N° définitif.	N° de la demande.	N° définitif.	N° de la demande.	N° définitif.	N° de la demande.	N° définitif.
K 9289	74775	Sch 7782	75126	V 951	75915	C 4754	76493
D 5370	74782	S 6638	74404	D 6057	75819	Sch 8960	76615
E 3501	74748	H 13607	74928	H 11846	76128	R 7489	76248
S 6658	75127	W 8830	75656	G 8410	76086	R 8156	76596
H 13852	75120	G 7969	75320	G 7870	75822	K 11034	76574
H 13829	74937	K 11086	75378	L 8342	75976	B 14249	76597
L 6328	74690	B 14986	75611	V 1960	75825	M 10544	76220
F 6327	75071	M 7620	74819	H 13561	76133	A 3664	76441
L 7708	75018	M 10195	75063	C 4298	75847	H 12304	76881
R 7283	74691	H 13423	75272	L 7095	75781	Ç 4082	76627
K 10706	74885	U 876	75671	Sch 8772	75830	R 8520	76798
H 13853	75072	H 13672	75556	F 6673	76132	M 8918	77020
C 3555	75015	K 10648	75270	C 4670	75930	H 14247	77002
R 7438	74821	P 6337	75264	F 6405	75848	O 1867	76858
K 10156	74646	O 1909	75351	K 11449	75975	E 3436	76982
H 12903	75131	F 6804	75298	P 6483	76061	C 4704	76771
R 11085	74912	B 14947	75547	J 2832	76613	H 14093	76902
Sch 7002	75119	K 10452	73379	K 10844	76510	A 3247	76629
L 7312	74918	W 9450	75168	M 9491	76236	B 15334	76898
F 6147	74879	W 9184	75403	H 13699	76511	D 5456	76853
C 4316	75153	H 11650	75505	K 10799	76381	E 3973	76648
M 9280	74882	W 8717	75455	F 6662	76362		
H 13369	74976	E 3715	75897	F 7259	76349		

Ont été refusées les demandes de brevets :

G Nos 6511	C Nos 3949	F Nos 6355	Sch Nos 8390
H 13216	S 7006	A 3123	K 10157
B 15549	F 6906		

Ont été retirées par leurs auteurs les demandes :

B Nos 14882	C Nos 4624	B No 15713
L 7374	S 6570	

Brevets éteints :

Nos 53571	Nos 70058	Nos 57887	Nos 74070
69316	66886	71797	63722
65240	55544	67904	58399
62904	64264	54777	71607
55177	61148	69930	59888
55899	68586	66786	62454
65136	64540	66202	66185
63667	71551	69897	
57325	73787	71253	

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MATIÈRES COLORANTES. — ENCRES.

Procedé de production d'acide p.-chloronaphtoldisulfonique et de matières colorantes qui en dérivent, par la Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235271. — 3 janvier 1894. — 28 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide p.-chloronaphtoldisulfonique, et de matières colorantes qui en dérivent, par l'action du chlorure de cuivre sur le diazo de l'acide amido-α_1-α_4-naphtol-β_2-β_3-disulfonique désigné par la lettre H, puis à combiner cet acide avec les tétrazo des paradiamines soit avec deux molécules de cet acide, soit avec une molécule de cet acide et une molécule d'un phénol, d'une amine, ou d'une amido-phénol.

Description. — *Préparation de l'acide p.-chloronaphtoldisulfonique.* On forme la diazo colorée en jaune et difficilement soluble, de 50 kilogr. d'acide α_1-α_4-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfonique, on filtre et ajoute à ce diazo de l'acide muriatique à 10 °/₀, on verse ensuite à une température de 10° C., 5 kilogr. de chlorure de cuivre en maintenant cette température, et en agitant jusqu'à ce que la coloration jaune ait disparu, et jusqu'à complète dissolution. Puis on précipite le cuivre par l'acide sulfhydrique, et le sulfure est séparé par filtration. On sature à l'ébullition par du sel marin, et le sel de soude de l'acide se sépare par refroidissement presque quantitativement à l'état cristallin. Cet acide est représentée par le schéma suivant :

Cl OH

SO^3H SO^3H

Pour obtenir une matière colorante azoïque, on peut prendre par exemple, 21 k. 2 d'o-tolidine à laquelle on ajoute la solution de 75 kilogr. d'acide perichloronaphtoldisulfonique. On laisse reposer pendant 24 heures, et on chauffe ensuite à 60°. Le colorant se précipite en grande partie. Il teint le coton mordancé en bleu. On peut aussi obtenir des colorants diazoïques mixtes. L'emploi de cet acide pour des combinaisons asymétriques est naturellement d'une valeur particulière, dans le cas où il s'agit d'obtenir des nuances pures. Dans les combinaisons mixtes, cet acide peut être employé en premier ou en second lieu.

Procédé de production de bases sulfureuses et de leurs sulfo, par la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 235362. — 8 janvier 1894. — 30 mars 1894.)

Objet du brevet. — 1°. — Procédé de production d'une base sulfureuse facilement soluble dans les acides minéraux étendus et dans l'acétone, en fondant la paraamidobenzaniline avec du soufre à environ 170°-180°. 2°. — Production d'une base sulfureuse insoluble dans les acides minéraux étendus et l'acétone, en chauffant au delà de 200° la base ci-dessus. 3°. — Sulfonation de ces bases par l'acide fumant, à une température élevée.

Description. — On chauffe de la paramidobenzaniline avec 3 molécules de soufre à 170°-180°. On mélange pour cela 100 kilogr. de paramidobenzaniline avec 50 kilogr. de soufre, et l'on chauffe à la température indiquée, tant qu'il se produit un dégagement de H^2S. On reconnait que la réaction est terminee, lorsqu'un échantillon après refroidissement devient complètement dur et cassant, mais est encore soluble dans l'acétone. Le produit de la réaction est alors dissous dans 1000 litres d'eau contenant 6 kilogr. de HCl. La dissolution filtrée est précipitée à froid par une lessive alcaline. Cette thiobase, [I] est une poudre cristalline jaunâtre prononcé ; elle fond à environ 80°, elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les agents dissolvants usuels, excepté l'acétone, qui la dissout faiblement; ses sels sont jaunes, son sulfate est peu soluble dans l'eau.

Si on continue à chauffer dans la préparation jusqu'à 240°-250°, l'opération peut être conduite de telle sorte, que le masse en fusion à 210° atteigne cette température ; on obtient une nouvelle thiobase.

[II]. Cette dernière est une poudre fondant vers 200° ; elle est tout à fait insoluble dans tous les dissolvants usuels, même l'acétone. C'est une base faible incapable de former des sels stables.

Pour la sulfoconjugaison, 100 kilogr. de thiobase (I) ou de thiobase (II) sont introduits lentement et à la température de 50° à 60°, dans 400 kilogr. d'acide sulfurique fumant à 20 °/₀ d'anhydride. La sulfonation est terminée, quand le produit est soluble dans les alcalis ; à ce moment, on verse dans 400 kilogr. d'eau glacée, puis on chauffe à l'ebullition, on filtre, lave et transforme en sel alcalin. Le sulfo de la base I est une poudre jaune prononcé, difficilement soluble dans l'eau ; ses sels y sont solubles en jaune clair. L'acide de la base (II) est une poudre brune insoluble dans l'eau ; ses sels s'y dissolvent en jaune orange.

Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de la rhodamine ; par la Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Bletry. — (Br. 235676. — 20 janvier 1894. — 10 avril 1894.)

Objet du brevet. — Quand on traite les rhodamines dérivées des acides bibasiques, (phtalique, succinique), par l'ammoniaque, il y a substitution d'un imidogène à l'oxygène, et on obtient ainsi une imide. Le produit ainsi formé est susceptible de donner des matières colorantes, en traitant par un deshydratant. On peut remplacer l'ammoniaque par une amine aromatique.

Description. — EXEMPLE. On obtient le produit de condensation de l'ammoniaque avec la rhodamine phtalique B, en dissolvant 1 partie de tétra-éthylrhodamine dans 5 parties d'alcool, on sature d'ammoniaque, et on chauffe en autoclave à 180° pendant 10 heures. Par refroidissement, on obtient un produit cristallisé fusible à 229°. Avec l'acide acétique glacial, cette rhodamine donne une couleur rouge moins résistante aux alcalis que la rhodamine.

Pour obtenir la matière colorante, on prend 5 parties de rhodamine-imide, et on les mélange avec 2 parties d'oxychlorure de phosphore, avec ou sans addition d'un dissolvant comme le toluène, puis on chauffe au bain-marie pendant deux heures environ. Si on a employé un dissolvant, on traite la masse par l'eau bouillante, on filtre, et on ajoute du chlorure de sodium, et on laisse refroidir. Le produit se dépose sous forme d'une masse cristalline à reflets verts. La nouvelle matière colorante est facilement soluble dans l'eau, et les alcalis caustiques précipitent la base des solutions aqueuses. Elle teint la laine et la soie en violet rouge, et le coton mordancé au tannin en bleu violet avec fluorescence rougeâtre ; on peut remplacer l'oxychlorure de phosphore par le chlorure de zinc, le pentachlorure de phosphore et l'acide sulfurique fumant.

L'ammoniaque peut être remplacée par l'aniline ; 1 partie de tétra-éthylrhodamine phtalique est mélangée avec 3 parties d'aniline. On chauffe le tout dans une chaudière munie d'un réfrigérant à reflux pendant quatre heures, on chasse l'excès d'aniline, et l'on fait cristalliser dans l'alcool. On peut transformer ces produits en sulfo, en traitant, par exemple, 1 partie de rhodamine phénylimide par 5 parties d'acide sulfurique à 100 °/₀ d'acide hydraté, puis en ajoutant peu à peu par petites portions, de l'acide fumant à 23 °/₀ d'anhydride, on chauffe au bain-marie; on peut substituer à l'acide hydraté 4 parties d'acide fumant à 23 °/₀ d'anhydride, et on chauffe au bain-marie une heure et demie, jusqu'à ce que le sel de sodium de l'acide ainsi obtenu soit facilement soluble dans l'eau froide. L'acide se précipite en partie, le reste est précipité par le sel marin.

Procédé de fabrication de matières colorantes nouvelles dérivées de l'alizarine bordeaux, de ses homologues et de ses dérivés. Cert. d'add. au brevet pris le 20 mai 1891, par BOEYER, rep. par Dobler. — (Br. 213571. — 22 janvier 1894. — 13 avril 1894.)

Procédé pour la préparation de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par FARBENFABRIKEN BAYER, rep. par Cazalis. — (Br. 235896. — 30 janvier 1894. — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé général pour la préparation d'oxyanthraquinones et de leurs dérivés, consistant à chauffer l'anthraquinone et ses dérivés avec de l'acide sulfurique concentré monohydraté légèrement fumant, et de l'acide borique ou des combinaisons boriques, qui, en présence de l'acide sulfurique, donnent de l'acide sulfureux vers des températures de 200° à 300°.

Description. — EXEMPLE : 10 kilogr. d'anthraquinone, 10 kilogr. d'acide borique, et 200 d'acide sulfurique sont chauffés à 260°-280° ; il se produit de l'acide sulfureux, la masse devient rouge intense. Il se produit d'abord de la quinizarine ; en chauffant davantage, on a de la purpurine. On peut, avec les mêmes proportions, traiter les amido-anthraquinones, l'anthrachrysone, et le bleu d'alizarine.

Production de matières colorantes nouvelles basiques de la série des indulines et de leurs sulfo. Cert. d'add. au brevet pris le 7 juillet 1892, par la SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par Blétry. — (Br. 222863. — 27 janvier 1894. — 21 avril 1894.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles matières colorantes basiques, par condensation de dérivés monosubstitués de l'α-naphtylamine, la monométhylnaphtylamine exceptée, avec les combinaisons amidoazoïques de la paratoluidine, pour alcoylation ultérieure des eurhrodines ainsi obtenues.

Description. — EXEMPLE : 32 kilogr. d'amido-azoparatoluol, 20 kilogr. de benzyl α-naphtylamine, 80 kilogr. de phénol sont chauffés au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré. La matière prend une coloration verte, puis passe au rouge écarlate. On chauffe encore une heure, à partir de ce moment. On additionne d'un peu d'alcool pour éliminer la toluidine, puis d'un peu de soude pour enlever le phénol. L'eurhodine benzylée précipite sous forme de cristaux ; on lave à l'eau, à l'alcool, et on sèche. Ce corps est peu soluble dans l'alcool, un peu plus dans l'acétone, et cristallise des deux dissolvants en aiguilles feutrées. Elle se dissout en rouge brun dans l'acide sulfurique concentré. Elle répond à la formule $C^{24}H^{19}Az^{3}$. La benzyleurhodine fond nettement à 194°.

FILATURE.

Emploi de l'acide persulfurique et de persulfates dans le blanchiment des fibres textiles, de la pâte à papier, de l'ivoire et de l'os, par HENRY GALL et le comte AMAURY DE MONTLAUR. — (Br. 235713. — 23 janvier 1894. — 12 avril 1894.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la propriété oxydante de l'acide persulfurique. Cet acide étant très instable, il est préférable d'employer des sels qui se décomposent facilement par une élévation de température en sulfate correspondant, acide sulfurique et oxygène actif ; si on ajoute un équivalent d'alcali pour saturer l'acide libre, on aura pour le sel amoniacal :

$$2AzH^{4}SO^{4} + 2AzH^{3} + H^{2}O = 2SO^{4}(AzH^{4})^{2} + O.$$

Cette réaction est applicable au blanchiment.

D'après l'équation précédente, on voit que le persulfate d'ammoniaque renferme 7 °/₀ d'oxygène actif et correspondant à environ 15 °/₀ de chlore ; son pouvoir décolorant est donc égal à la moitié de

celui du chlorure de chaux, mais comme on n'a pas à craindre d'action décolorante sur la fibre, on peut employer des solutions plus concentrées, et les revivifier par des additions nouvelles de persulfate, s'en servir pour le blanchiment de mélanges de textiles. Ce procédé présente donc une réelle superiorité dans certains cas.

EXPLOSIFS

Nouveaux explosifs, par Kubin, à Prague, rep. par Mennons. — (Br. 234002. — 11 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Les explosifs à base d'azotate d'ammoniaque, employés avec beancoup de succès depuis quelques années, se trouvent inférieurs à d'autres explosifs brisants, savoir la dynamite. Les expériences ont prouvé que la compression diminue l'explosibilité de ces explosifs, et qu'ils exigent dans l'état comprimé, des détonateurs très forts. Aussi, bien que ces explosifs aient, à poids égal, un pouvoir brisant supérieur à celui de la dynamite, la densité de la dynamite étant plus grande que celle des explosifs à base d'ammoniaque, ceux-ci sont en beaucoup de cas inférieurs à la première. Mais, s'il n'y a pas moyen d'augmenter la densité de ces explosifs, on peut en accroître la puissance. Les explosifs à base d'ammoniaque employés sont composés d'un mélange de dérivés nitrés d'hydrocarbure, principalement de la benzine, avec du nitrate d'ammoniaque. En remplaçant dans ces mélanges les dérivés nitrés par des nitrates d'amines, on obtient des explosifs à pouvoir brisant très élevé.

Description. — On emploie pour 100 du mélange, 5 à 25 parties de nitrate d'amine pour 95 à 75 de nitrate d'ammoniaque; mais on peut varier ces proportions suivant l'usage. L'azotate d'ammoniaque peut être remplacé par ceux de potassium, de sodium, de baryum. Pour augmenter la stabilité de ces explosifs dans les mines grisouteuses, on pourra y ajouter 20 °/₀ d'oxalate, de chlorate, ou de sulfate d'ammoniaque.

Nouvelle poudre explosive, par Mairet, 36, rue de Dunkerque (Paris). — (Br. 234727. — 12 décembre 1893. — 5 mars 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'une poudre explosive, consistant à ajouter du ferrocyanure de potassium aux explosifs à base de nitrate de potasse, afin d'obtenir la détonation de mélanges qui ne détonent pas sans cela, soit pour augmenter la sensibilité à l'action du fulminate de mercure d'explosifs susceptibles de détoner, mais sous l'influence d'une forte capsule.

Description. — Exemples.

A.	Nitrate d'ammoniaque	90 à 96 °/₀
	Ferrocyanure de potassium	10 à 4 °/₀
	Sucre de canne	2 à 8 °/₀

Ce groupe peut servir à former des explosifs dont la température de détonation soit assez basse pour ne pas provoquer l'inflammation du grisou dans les mines de charbon qui en contiennent :

B.	Nitrate d'ammoniaque	80 à 85 °/₀
	Nitrate de potasse, de soude ou de baryte	5 à 25 °/₀
	Ferrocyanure	4 à 10 °/₀
	Sucre, fécule, amidon, etc	5 à 8 °/₀
	Charbon (peut être supprimé)	2 à 4 °/₀
	Paraffine, huile de pétrole lourde, vaseline, oléine ou blanc de baleine	1 à 3 °/₀

Ce mélange ne peut pas être employé dans les mines grisouteuses :

C.	Nitrate d'ammoniaque	85 à 90 °/₀
	Ferrocyanure	5 à 8 °/₀
	Hydrocarbure ou corps gras	5 à 10 °/₀

Si l'hydrocarbure est nitré, on peut en augmenter la quantité en diminuant le nitrate.

Les explosifs sont très stables, et résistent aux chocs violents, tout en éclatant sous l'influence d'une capsule de fulminante faible.

On peut ajouter aux explosifs précédents 10 à 50 °/₀ de nitroglycérine ou de fulmicoton.

Poudre sans fumée, par la Société United States Smokeless Powder, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 235900. — 30 janvier 1894. — 20 avril 1894.)

Objet du brevet. — Poudre sans fumée composée de chromate d'ammoniaque, de picrate de potasse, et d'ammoniaque.

Description. — On mélange :

Bichromate d'ammoniaque	20 parties.
Picrate de potasse	25 —
— d'ammoniaque	55 —

On mêle à l'état humide le chromate et les picrates pulvérisés séparément, puis quand le mélange est bien terminé, on comprime à la presse hydraulique, et l'on sèche à 40°-50°.

PHOTOGRAPHIE

Perfectionnements dans la fabrication des plaques et des pellicules sensibles pour la photographie, par Ch. Edwin Peititt, à Torquay (Angleterre). (*Patente anglaise de 14 ans, 4 mai 1893*), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 233772. — 31 octobre 1893. — 22 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de plaques photographiques, ayant pour but de diminuer la halation (exposition locale trop prolongée) et la solarisation (occultation de l'image par une exposition trop prolongée).

Description. — Pour réaliser ce procédé, on interpose entre le support et la couche sensible une couche non actinique. On emploie à cet effet de la gélatine à laquelle on incorpore une matière colorante, puis on étend par-dessus la couche sensible.

Procédé de préparation d'un papier photographique stable, durable, et traitement de celui-ci au sel d'or, par Krugener, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 233956. — 10 novembre 1893. — 30 janvier 1894).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'oxalate d'argent, consistant à traiter le nitrate d'argent ou d'autres sels par l'acide oxalique libre, ou aussi dans les liquides qui sont aptes à former du chlorure d'argent, des sels argentiques insolubles en suspension, et qui, après évaporation du liquide, donnent une couche qui est en état de résister aux bains photographiques.

Description. — On introduit l'oxalate d'argent dans les émulsions, après l'avoir finement pulvérisé, ou bien en le produisant au sein de l'émulsion, ce qui s'obtient en introduisant d'abord du nitrate d'argent ou un autre sel d'argent, et en y ajoutant une solution d'acide oxalique libre, ou bien en employant ses sels que l'on pulvérise finement, et que l'on ajoute ensuite à l'émulsion, jusqu'à ce que la décomposition se produise. L'acide nitrique en excès ne décompose pas l'oxalate d'argent; la formation de ce sel a lieu d'après l'équation :

$$(AgAzO^3)^2 + C^2O^4H^2 = CO^2HAg^2 + 2AzHO^3.$$

Pour éviter la formation de sels solubles, on peut employer le sel d'une base susceptible de former avec l'acide du sel d'argent un sel insoluble; ainsi, le sulfate d'argent et l'oxalate de baryte. On peut substituer à l'acide oxalique d'autres acides organiques. Pour faciliter le virage de ce papier au bain d'or, il faut le soumettre à des agents de fixation, avant le passage au bain d'or, et bien laver, alors le virage se fait très bien.

GAZ. — ÉCLAIRAGE

Perfectionnements apportés aux corps lumineux par la lumière incandescente système Auer, par Coblenzer, rep. par Sautter et de Mestral. — (Br. 233693. — 28 octobre 1893. — 20 janvier 1894.)

Procédé consistant à retrousser plusieurs fois dans le sens vertical la partie inférieure du corps incandescent, et à attacher les parties pliées et repliées en les cousant sur la partie unie, c'est-à-dire non pliée ; en outre, pour faire la partie renforcée du corps lumineux, et pour maintenir plus sûrement le corps imprégné et incandescent, on laisse saillir un morceau de la partie inférieure du corps.

Perfectionnements dans la fabrication des corps incandescents pour lampe à incandescence, par Langhaus, rep. par Blétry. — (Br. 233964. — 10 novembre 1893. — 30 janvier 1894.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication : 1°. — De corps incandescents pour lumière à incandescence par le gaz, préparés soit avec un tissu en fil de platine, soit en fils organiques autour desquels est enroulé un fil de platine, soit en fil de platine entouré de fil organique, soit en fil de platine tubulaire dont l'âme est constituée par un fil organique ; ce tissu étant recouvert par voie électrolytique d'une couche d'hydrate, tartrate, oxalate ou autres combinaisons insolubles de métaux terreux convenables, puis séché et chauffé pour réduire les précipités en oxydes ou en combinaisons oxydées ;

2°. — De corps incandescents pour la lumière à incandescence par le gaz obtenus avec un tissu de fils composés, laminés, étirés ou préparés par précipitation galvanique, dont le noyau ou âme est constitué par un métal non précieux difficilement fusible, ou un alliage de ces métaux, et dont l'enveloppe extérieure est en platine ou en un autre métal de son groupe, ou d'un de ses alliages ; par exemple, avec de l'or, lequel tissu est alors recouvert par voie électrolytique avec les hydrates, carbonates, tartrates, oxalates ou autres combinaisons insolubles de métaux terreux convenables, puis séchés et chauffés de manière à réduire ces précipités en oxydes ou combinaisons oxydées ;

3°. — Procédé consistant à faire des fils autour desquels on enroule des fibres organiques, recouverts par électrolyse d'une couche de sels insolubles de métaux terreux, puis séchés et chauffés, afin de réduire ces précipités en oxydes ;

4°. — Fils en aluminium ou alliage riche en aluminium, recouverts comme les précédents, ou bien les alliages sont transformés en hydrate par l'eau oxygénée, puis chauffés ;

5°. — Fils imprégnés d'une solution de sels d'aluminium et de magnésium, additionnés d'acide borique, de silice ou de chaux, puis à chauffer à l'abri de l'air, de manière à carboniser la matière organique, et de manière à obtenir une carcasse incrustée d'aluminate ou de silicate ; puis on le charge d'une dissolution d'un sel insoluble de bases terreuses convenables, enfin on sèche et chauffe pour former un oxyde.

Application du carbure d'uranium aux appareils d'allumage et son utilisation aux feux d'artifices, par Bignon et Bullier, rep. par Chassevent. — (Br. 234223. — 21 novembre 1893. — 12 février 1894.)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE

Saint-Quentin. — Imprimerie G. Fischlin.

(A détacher et à relier à la suite du dernier brevet publié.)

TABLE GÉNÉRALE PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1894.

A

B

C

F

L

M

N

O

P

U

V

Z

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS DE BREVETS

A

B

C

* Les numéros précédés ou non d'une lettre se rapportent en général aux brevets allemands ; les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets français. Il suffit d'ailleurs de se reporter à la page indiquée pour trouver la spécification de nationalité.

K

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

W

TABLE DES RUBRIQUES SOUS LESQUELLES SONT CLASSÉS LES BREVETS

GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9458